Spektrale Analyse der Comptonlinie von Kupfer

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Daniel Esslinger

aus Troyes

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547025_0059

Spektrale Analyse der Comptonlinie von Kupfer

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Daniel Esslinger

aus Troyes

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Hosemann

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Bradaczek

Tag der mündlichen Prüfung: 7. 2. 1972

Tag der Promotion:

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Verschobene und unverschobene Strahlung	3
2.2	Profil und Schwerpunkt der Comptonlinie	5
3.	Experimenteller Aufbau	12
3.1	Prinzip des experimentellen Aufbaus	12
3.2	Auflösungsvermögen der Apparatur	13
3.2.1	Bragg'sche Gleichung	13
3.2.2	Compton'sche Verschiebung	14
3.2.3	Auflösungsvermögen	14
3.3	Realisierung des experimentellen Aufbaus	15
3.3.1	Hochspannungserzeuger und Wahl der Röntgenröhre	15
3.3.2	Aufgabe der Sollerblende 1	16
3.3.3	Streukammer und Probenhalterung	16
3.3.4	Das Spektrometer	17
3.3.5	Zähleinrichtung und Goniometersteuerung	18
3.3.6	Probenherstellung	18
4.	Durchführung der Messungen	19
4.1	Ermittlung der Arbeitsdaten	19
4.1.1	Wahl des zu untersuchendem Elementes	19
4.1.2	Wahl des Streuwinkels φ	19
4.1.3	Wahl des Analysatorkristalls	20
4.1.4	Ermittlung der Kenndaten für die Röntgenröhre	21
4.1.5	Wahl des Zählrohres und der Diskriminatoreinstellung	21
4.1.6	Spektrum der Silber-Röhre und Einfluß des Rh-Filters	22
4.1.7	Arbeitsdaten	24
4.2	Justierung und Auflösungsfunktion des Spektrometers	25
4.3	Spektrale Analyse der Streustrahlung von Kupfer	26

5.	Korrekturen	28
5.1	Korrekturen, die von der Wellenlänge abhängen	28
5.1.1	Absorptionfaktor	28
5.1.2	Reflexionsvermögen des LiF-Einkristalls	29
a	Messung des integralen Reflexionsvermögens	29
b	Messung des Reflexionsvermögens für die Spektralanalyse	30
c	Einfluß der höheren Reflexordnungen von LiF	32
5.1.3	Polarisationsfaktor	34
5.1.4	Relativistische Korrekturen	35
5.2	Untergrundkorrektur	36
5.3	Durchführung der Korrekturen	39
6.	Meßergebnisse und Vergleich mit der Theorie	41
6.1	Intensitätsverhältnis	41
6.2	Schwerpunkt der Comptonlinie	44
7.	Zusammenfassung	47
8.	Anhang	48
	Fehlerbetrachtung	
	Literaturverzeichnis	55

1. Einleitung

Wie erstmals von Du Mond im Jahre 1933 gezeigt wurde [1] besteht im Falle der Streuung hinreichend kurzwelliger Röntgenstrahlen an nicht zu schweren Atomen ein Zusammenhang zwischen dem Profil der Comptonlinie und der Impulsverteilung der Elektronen. Nach Du Mond läßt sich die Verbreiterung der Comptonlinie als eine Doppler-Verbreiterung deuten. Dieser Zusammenhang zwischen der Form der Comptonlinie und Impulsverteilung der Elektronen kann dazu benutzt werden, mittels einer genauen Spektralanalyse der Streustrahlung Informationen über die Elektronenstruktur von Atomen oder Atomsystemen zu gewinnen. Diese Methode bietet gegenüber der üblichen Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen besondere Vorteile bei der Untersuchung von Molekülen und Kristallen, weil das Profil der Comptonlinie gerade von den äußeren Elektronen empfindlich abhängt. Aus diesem Grunde wurden in den letzten Jahren, insbesondere von R.J. Weiss und Mitarbeitern sowie M. Cooper, Messungen an Pulvern, Einkristallen, Flüssigkeiten und Gasen von leichten Elementen durchgeführt, die interessanten Resultate über die Impulsdichteverteilung dieser Elemente ergeben haben [2] - [17].

Anlaß der bei uns durchgeführten Untersuchungen [21] [22] [23] zum Problem der Comptonstreuung bildeten schwerwiegende Diskrepanzen zwischen experimentellen Ergebnissen von Woo [19] [20] und der Theorie, auf die erstmals von Hoseman aufmerksam gemacht wurde [18]. Bei den Woo'schen Messungen handelte es sich um die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses von wellenlängenverschobener und unverschobener Streustrahlung einer Reihe von Metallen der Ordnungszahl zwischen 3 und 29. Vergleicht man die Woo'schen Meßergebnisse mit den Aussagen der Theorie, so findet man für höhere Ordnungszahlen ($Z > 20$) eine mit Z wachsende systematische Abweichung von der Theorie, die im Falle des Kupfers nahezu den Faktor 4 erreicht.

In experimenteller Hinsicht entwickelte Wegener [21] eine neue Filtermethode zur spektralen Analyse von Röntgenspektren, die die Messung der Streustrahlung von schweren Elementen (Ag, Sn, Pb) unter Verwendung noch härterer Strahlung (W-K_α) ermöglicht. Seine Ergebnisse lieferten Verhältnisse zwischen verschobener und unverschobener Strahlung, die innerhalb der Fehlergrenze (~ 15 %)

mit der Theorie übereinstimmten.
In theoretischer Hinsicht wurde von Weick [22] [23] auf der Grundlage des Thomas-Fermi-Modells eine Berechnung durchgeführt, die über die Du Mond'sche Theorie hinausgeht. Dabei zeigte es sich, daß das Profil der Comptonlinie mit wachsender Ordnungszahl zunehmend asymmetisch wird. Eine entsprechende Verschiebung läßt sich auch, wie kürzlich herausgefunden wurde [40], unter allgemeineren Vorraussetzungen errechnen. Dieses deutet darauf hin,daß die oben erwähnte Asymmetrie allgemeinere Gültigkeit besitzt als das zugrunde gelegte Modell zunächst vermuten läßt. Dieser Effekt ist in den bisherigen experimentellen Untersuchungen überhaupt nicht beobachtet worden. Es liegt vermutlich daran, daß fast ausschließlich sehr leichte Elemente untersucht worden sind und bei den wenigen schwereren Elementen [19] [24] [25], wo er eigentlich hätte beobachtbar sein sollen, der Untergrund zu schlecht definiert war.

Die vorliegende Untersuchung wurde aus Gründen, die weiter unten (s. Abschnitt 3.3.1 und 4.1.1) auseinander gesetzt werden, mit Ag-K_α-Strahlung an polykristallinem Kupfer durchgeführt. Zur Ermittlung der spektralen Intensitätsverteilung (des "Profils") der Streustrahlung wurde dabei ein Kristallspektrometer benutzt.
Das Ziel bestand hauptsächlich darin, die beiden bereits genannten für das Profil charakteristischen Größen, nämlich

1) das Intensitätsverhältnis von verschobener zu unverschobener Streustrahlung $S_{versch} / S_{unversch}$,

2) den Schwerpunkt der verschobenen Strahlung (der "Comptonlinie"),

möglichst genau zu bestimmen und mit theoretischen Aussagen zu vergleichen [22] [23] [26] [27].
Besondere Sorgfalt erfordert dabei die Abtrennung des Untergrundes sowie die Durchführung einer Reihe notwendiger Korrekturen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Verschobene und unverschobene Streustrahlung

Nach Hosemann [18] gilt für die gesamte an einem Gas im Detektor registrierte Röntgenstreuintensität $I(\underline{b})$ (Fluoreszenzstrahlung ausgenommen):

$$I(\underline{b}) = N\, S(\underline{b})\, I_e \quad . \tag{2.1}$$

Dabei ist I_e die klassische Streuintensität am freien Elektron nach Thomson, N die Zahl der streuenden Gasatome und $S(\underline{b})$ ein Faktor, der die Streuintensität eines einzelnen Atoms in Einheiten I_e darstellt.
Für den Vektor $\underline{b}$ gilt:

$$\underline{b} = \frac{1}{\lambda_o} (\underline{s} - \underline{s}_o) \tag{2.2}$$

mit dem Betrag

$$|\underline{b}| = \frac{1}{\lambda_o} 2 \sin \frac{\varphi}{2} \, . \tag{2.3}$$

Dabei ist λ_o die Primärwellenlänge, φ der Streuwinkel, $\underline{s}_o$ ein Einheitsvektor in Richtung der Primärstrahlung und $\underline{s}$ ein solcher in Richtung der gestreuten Strahlung.
Die Größe $S(\underline{b})$ zerfällt in zwei Anteile

$$S(\underline{b}) = |f(\underline{b})|^2 + S_{versch}(\underline{b}) \quad . \tag{2.4}$$

$|f(\underline{b})|^2$ ist dabei der Atomformfaktor und stellt den kohärenten bzw. unverschobenen Beitrag zur Streustrahlung dar, während $S_{versch}(\underline{b})$ den wellenlängenverschobenen Beitrag bezeichnet, der auch inkohärente Streustrahlung oder kurz Comptonstrahlung genannt wird.
Von der kleinen Wellenlängendifferenz zwischen verschobener und unverschobener Strahlung wurde bei der Definition des Vektors $\underline{b}$ (Gl. 2.2) zunächst abgesehen. Im Zusammenhang mit der spektralen Intensitätsverteilung werden wir diese Differenz berück-

sichtigen (s. Abschnitt 2.2).

Untersucht man die Streustrahlung an Mosaikkristallen, so hat man statt (2.4) zu schreiben [18]:

$$S = D^2 f^2 Z_{cr}(\underline{b}) + f^2 (1 - D^2) + S_{versch} \quad . \qquad (2.5)$$

D ist der Debye-Waller-Faktor und $Z_{cr}(\underline{b})$ die reziproke Gitterpunktfunktion von Ewald [18a], die nur in den reziproken Gitterpunkten von Null verschiedene Werte hat.
Unter geeigneten Bedingungen, d.h. für hinreichend großes $\underline{b}$ und nicht zu tiefe Temperatur, ist $D^2 << 1$, so daß dann auch für Mosaikkristalle mit der einfacheren, für Gase gültige Gleichung (2.4) gerechnet werden darf. Wie wir im Abschnitt 6 sehen werden, ist in unserem speziellen Fall diese Annahme berechtigt. Daher können wir die folgende Diskussion auf die Streufunktion $S(\underline{b})$ für ein einzelnes Atom beschränken.

Eine quantenmechanische Berechnung der Intensität der Comptonstrahlung wurde zuerst von G. Wentzel [28] durchgeführt. Sie ergab folgende S_{versch}-Funktion:

$$S_{versch}^{(Wentzel)} = Z - \sum_{k=1}^{Z} |f_{kk}|^2 \quad , \qquad (2.6)$$

wobei f_{kk} die Fouriertransformierte von $\psi_k \psi_k^*$ bedeutet. ψ_k ist die Wellenfunktion des Elektrons k im Atom.

Waller [29] und Waller und Hartree [30] haben noch bedacht, daß wegen des Pauli-Verbots nicht alle Übergänge des im Grundzustand ψ_k befindlichen Elektrons in die angeregten Zustände ψ_l möglich sind. Wenn wir die ihnen entsprechenden Größen mit f_{kl} bezeichnen, so folgt für die durch S_{versch} gegebene verschobene Streustrahlung für die Atome in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern gleichermaßen:

$$S_{versch}^{(W.H)} = Z - \sum_{k} \sum_{l} |f_{kl}|^2 = Z - \mathfrak{F} \quad . \qquad (2.7)$$

Die Intensität der verschobenen Strahlung ist also um den Betrag

$\mathfrak{F}$ verringert, wenn man sie mit der (klassischen) Streuintensität von Z freien Elektronen vergleicht. Wir wollen diese Größe daher "Intensitätsdefekt" nennen. Sie hängt von der Ordnungszahl des streuenden Atoms und vom Vektor $\underline{b}$ ab.

In der Waller-Hartree-Formel (2.7) ist der sogenannte Rückstoßfaktor

$$R = \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_o + 2\,\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \right)^3 \qquad (2.8)$$

($\lambda_c = h/mc$ ist die Comptonwellenlänge) vernachlässigt, welcher erstmals von Breit [33] und Dirac [38] auf Grund der relativistischen Wellengleichung für ein freies Elektron hergeleitet wurde. Es war bisher üblich, den Ausdruck (2.7) mit diesem Korrekturfaktor zu multiplizieren, obwohl es sich dabei um gebundene Elektronen handelt. Weick hat gezeigt, daß dieses Vorgehen nicht ganz korrekt ist [23] [40] und daß man der Bindung der Elektronen besser Rechnung trägt, wenn man die Korrektur in folgender Weise vornimmt:

$$S_{versch}^{(korr.)} = R\,Z - \mathfrak{F} \,. \qquad (2.9)$$

Diese Aussage steht in engem Zusammenhang mit der Intensitätsverteilung der Comptonstrahlung, auf die wir im nächsten Abschnitt eingehen wollen.

2.2 Profil und Schwerpunkt der Comptonlinie

Bei der ersten Berechnung des Comptoneffektes durch seinen Entdecker A.H. Compton [32] wurde die Streuung harten Röntgenlichtes am freien, anfangs ruhenden Elektron betrachtet, wobei die gestreute Intensität als scharfe Linie mit der Wellenlänge λ gefunden wurde, die folgendermaßen gegen die Wellenlänge λ_o des einfallenden Strahles verschoben ist

$$\lambda - \lambda_o = 2\,\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2} \,. \qquad (2.10)$$

Diese Beziehung ergibt sich aus der Anwendung der Erhaltungssätze von Impuls und Energie auf das System Photon-Elektron.

Der auf das Elektron übertragene Impuls $\underline{q}$ ist dabei durch die Versuchsbedingungen (Primärwellenlänge λ_o, Einfallsrichtung des Photons $\underline{s}_o$ und Beobachtungsrichtung der gestreuten Strahlung $\underline{s}$) festgelegt:

$$\underline{q} = \frac{h}{\lambda_o}\,\underline{s}_o - \frac{h}{\lambda}\,\underline{s} \quad , \tag{2.11}$$

während für die übertragene Energie ε gilt:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda_o} - \frac{hc}{\lambda} \quad . \tag{2.12}$$

Im Unterschied hierzu erhält man bei der Streuung am gebundenen Elektron keine scharfe Linie mehr, sondern eine Intensitätsverteilung, die in charakteristischer Weise vom Bindungszustand der Elektronen abhängt. Insbesondere tritt neben der verbreiteten Comptonlinie auch die oben erwähnte unverschobene Streukomponente auf. Dieser Zusammenhang zwischen dem Profil der Comptonlinie und den Eigenschaften des streuenden Systems wird besonders einfach, wenn wir von den im vorangegangenen Abschnitt erwähnten "relativistischen Korrekturen" zunächst absehen.
Der in ein Intervall $(\varepsilon,\varepsilon+d\varepsilon)$ fallende Intensitätsanteil bezeichnen wir unter dieser Voraussetzung mit:

$$dS_o(\varepsilon) = S_o'(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{\partial S(\underline{q},\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon \tag{2.13}$$

Die von Weick [23] eingeführte Funktion $S(\underline{q},\varepsilon)$ stellt dabei die gesamte Streuintensität mit einer Energieübertragung $\leq \varepsilon$ dar. Insbesondere gilt, mit

$$\underline{b} = -\frac{\underline{q}}{\hbar} \quad , \tag{2.14}$$

$$S(\underline{q},0) = S_{unversch} = \left|f(\underline{b})\right|^2 \tag{2.15}$$

und

$$S(\underline{q},\infty) = S_{unversch} + S_{versch}^{(W.H)} = \left|f(\underline{b})\right|^2 + (Z - \mathfrak{F}). \tag{2.16}$$

Wir wollen davon ausgehen, daß das streuende System sich im Grundzustand befindet, so daß eine Energieaufnahme des Photons ($\varepsilon < 0$) nicht möglich ist. Dementsprechend ist die Funktion $S(\underline{q},\varepsilon)$ für negative ε gleich Null und ihre Ableitung nach ε enthält an der Stelle $\varepsilon = 0$ eine Punktfunktion mit dem Gewicht $\left|f(\underline{b})\right|^2$. Integriert man die Intensitätsverteilungfunktion (2.13) unter Ausschluß dieser Punktfunktion (wir wollen dies durch die untere Integrationsgrenze

+0 andeuten), so erhält man in Übereinstimmung mit (2.7) für die Intensität der verschobenen Strahlung:

$$\int_{+0}^{\infty} \frac{\partial S(\underline{q},\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon = Z - \mathfrak{F}(\underline{q}) \,. \qquad (2.17a)$$

Außerdem gilt nach Weick [40] folgende Beziehung:

$$\int_{+0}^{\infty} \varepsilon \frac{\partial S(\underline{q},\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon = Z \frac{\underline{q}^2}{2m} \,. \qquad (2.17b)$$

Hieraus ergibt sich für den Schwerpunkt der Comptonlinie folgender Ausdruck:

$$\langle \varepsilon \rangle_o = \frac{Z}{Z - \mathfrak{F}} \frac{\underline{q}^2}{2m} \,. \qquad (2.18)$$

Die erwähnten Korrekturen bestehen nun darin [23], daß anstelle des Ausdrucks (2.13) der folgende zu nehmen ist ($\varepsilon_o = h\nu_o$ ist die Primärenergie des Photons):

$$dS(\varepsilon) = S'(\varepsilon)\, d\varepsilon = \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\right)^2 \frac{\partial S(\underline{q}(\varepsilon),\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon \,. \qquad (2.19)$$

Die Änderung gegenüber (2.13) besteht in zweierlei:

1) In dem Korrekturfaktor

$$\left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\right)^2 = \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^2 \qquad (2.20)$$

und

2) In der Berücksichtigung der Abhängigkeit der Impulsübertragung $\underline{q}$ von ε; es gilt nämlich, wenn man in Gleichung (2.11) die Größe h/λ nach Gleichung (2.12) durch ε ausdrückt:

$$\underline{q}(\varepsilon) = \frac{h}{\lambda_o}(\underline{s}_o - \underline{s}) + \frac{\varepsilon}{c}\underline{s} = \underline{q}_o + \frac{\varepsilon}{c}\underline{s} \,. \qquad (2.21)$$

Der Zusatzterm $(\varepsilon/c)\underline{s}$, der in Gl. (2.13) gegenüber q_o vernachlässigt wird, stellt eine Korrektur derselben Größenordnung wie $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}$ dar, denn es gilt:

$$\frac{\varepsilon/c}{(h/\lambda_o)\,|\underline{s}_o - \underline{s}|} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\,\frac{1}{|\underline{s}_o - \underline{s}|} \qquad (2.22)$$

Der Messung zugänglich ist nun leider nicht die Funktion $\partial S(\underline{q},\varepsilon)/\partial\varepsilon$, die sich leicht mit theoretischen Aussagen vergleichen ließe, sondern die Funktion $S'(\varepsilon)$ (Gl. 2.19). Natürlich erhält man auch diese Funktion aus den gemessenen Zählraten erst durch eine Reihe von Korrekturen (u.a. Absorption im Präparat und Reflexionsvermögen vom Analysatorkristall). Für den Vergleich mit der Theorie erweist es sich als zweckmäßig noch eine weitere Korrektur anzubringen, und für die spätere Auswertung anstelle von $S'(\varepsilon)$ folgende Funktion zu verwenden:

$$P(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\right)^{-3} S'(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\right)^{-1} \frac{\partial S(\underline{q}(\varepsilon),\varepsilon)}{\partial\varepsilon} \,. \qquad (2.23)$$

Für das Integral erhält man nämlich (bei Berücksichtigung von Korrekturen erster Ordnung in der Größe $\varepsilon/\varepsilon_o$) [40]

$$\int_{+o}^{\infty} P(\varepsilon)\,d\varepsilon = Z - \bar{n} = S_{\text{versch}}^{(W.H)} \qquad (2.24)$$

und für den Schwerpunkt gilt annähernd

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\int_{o}^{\infty} \varepsilon\, P(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\int_{+o}^{\infty} P(\varepsilon)\,d\varepsilon} = \langle\varepsilon\rangle_o\,(1 - \alpha) \,. \qquad (2.25)$$

Dabei ist

$$\alpha = \frac{q_o^2}{2m\varepsilon_o} = \frac{2\lambda_c \sin^2\frac{\varphi}{2}}{\lambda_o} \qquad (2.26)$$

gleich dem Verhältnis der Wellenlängenverschiebung nach Compton zur Primärwellenlänge.

Um auf theoretischem Wege weitere Aussagen über das Profil der Intensitätsverteilung, d.h. über den Verlauf der Funktion $S(\underline{q},\varepsilon)$ bei variablem ε zu gewinnen, sind weitere Vereinfachungen notwendig.
Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, hängt dieser Verlauf

nach der Du Mond'schen Theorie [1] bzw. nach der Theorie der "Impulse Approximation" [16] mit der Elektronenimpulsdichteverteilung zusammen. Gemäß dieser Theorie wird die Form der Comptonlinie dadurch erklärt, daß die Elektronen vor dem Streuprozeß nicht ruhen, wie in Gleichung (2.10) vorausgesetzt, sondern eine gewisse Impulsdichteverteilung $\tilde{Q}(\underline{p})$ besitzen, die sich aus ihren Wellenfunktionen errechnen läßt. Im übrigen wird der Einfluß der Bindung vernachlässigt.

Bei einem Anfangsimpuls $\underline{p}$ des Elektrons erhält man dann nach dem Stoß den Impuls

$$\underline{p}' = \underline{p} + \underline{q} \tag{2.27}$$

und hieraus eine Energieänderung

$$\varepsilon = \frac{p'^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = \frac{\underline{p}\,\underline{q}}{m} + \frac{q^2}{2m} \quad . \tag{2.28}$$

Die Funktion $S(\underline{q},\varepsilon)$ ist dann gleich der Zahl der Elektronen, deren Anfangsimpuls $\underline{p}$ der Bedingung

$$\frac{\underline{p}\,\underline{q}}{m} + \frac{q^2}{2m} < \varepsilon \tag{2.29}$$

genügt. D.h.

$$S^{(\text{Du Mond})}(\underline{q},\varepsilon) = \int\limits_{\underline{p}\underline{q} < m\varepsilon - q^2/2} dv_p \, \tilde{Q}(\underline{p}) \quad . \tag{2.30}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Impulsdichteverteilung ein Inversionszentrum besitzt, d.h.

$$\tilde{Q}(-\underline{p}) = \tilde{Q}(\underline{p}) \ , \tag{2.31}$$

sollte hiernach das Comptonlinienprofil streng symmetrisch sein. Das Symmetriezentrum ist dabei durch die Stelle

$$\varepsilon = \frac{q^2}{2m} \tag{2.32}$$

gegeben. Denn wie man aus Gleichung (2.30) leicht ablesen kann, gilt

$$S(\underline{q},\frac{q^2}{2m}+\eta) + S(\underline{q},\frac{q^2}{2m}-\eta) = Z \ , \tag{2.33}$$

also folgt durch Differentiation nach η

$$\left(\frac{\partial S(\underline{q},\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\frac{q^2}{2m}+\eta} - \left(\frac{\partial S(\underline{q},\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\frac{q^2}{2m}-\eta} = 0 \qquad (2.34)$$

und

$$S_o'(\frac{q^2}{2m}+\eta) = S_o'(\frac{q^2}{2m}-\eta) \; . \qquad (2.35)$$

Diese einfache Deutung des Comptonlinienprofils setzt jedoch voraus, daß die Bindung der Elektronen verhältnismäßig schwach ist. Genauer gesagt, ihre Bindungsenergie muß klein sein im Vergleich zu der beim Comptonstoß aufgenommenen Energie ε.

Eine Untersuchung, die über diese Voraussetzungen hinausgeht, wurde von D. Weick [22] an dem vereinfachten statistischen Atommodell von Thomas-Fermi durchgeführt.
Der Zusammenhang mit den Ergebnissen der Du Mond'schen Theorie ist in Abbildung 1 veranschaulicht.

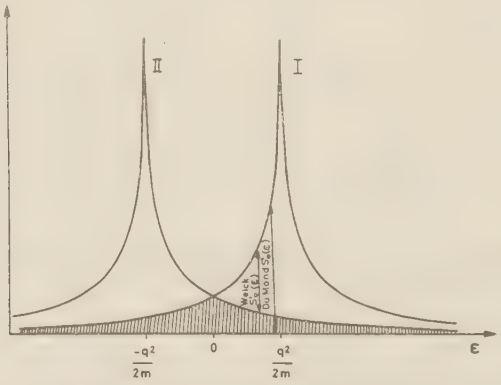

Abb. 1 Profil der Comptonlinie in der Näherung (2.13) ($S_o'(\varepsilon)$) für das Thomas-Fermi-Atom nach D. Weick [23]

Die Kurve I stellt die symmetrische Intensitätsverteilung in der Du Mond'schen Näherung dar. Das Ergebnis von Weick entsteht dann dadurch, daß man diese Kurve um den Betrag q^2/m nach links verschiebt (Kurve II) und den in der Abbildung schraffierten Anteil von der Kurve I abzieht. Die Fläche unter der Kurve I hat den Wert Z, während die schraffierte Fläche gerade den Intensitätsdefekt $\mathfrak{F}$ darstellt.
Die Du Mond'sche Näherung besteht also in der Vernachlässigung der Größe $\mathfrak{F}$ und ist nur dann gültig, wenn der Intensitätsdefekt $\mathfrak{F}$ gegenüber Z vernachlässigt werden kann.

Als Maß für die Asymmetrie der Comptonlinie kann man die Verschiebung des Schwerpunktes der Intensitätsverteilung gegenüber dem Maximum ansehen. In der Du Mond'schen Näherung fallen beide Größen zusammen. Es gilt nämlich:

$$\langle \varepsilon \rangle_0^{\text{Du Mond}} = \frac{q^2}{2m} \tag{2.36}$$

Hingegen erhält man nach Weick [23] für den Schwerpunkt in Übereinstimmung mit Gleichung (2.18)

$$\langle \varepsilon \rangle_0 = \frac{Z}{Z - \mathfrak{F}} \frac{q^2}{2m} , \tag{2.37}$$

also eine Verschiebung nach größeren ε-Werten hin.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Prinzip des experimentellen Aufbaus

Abb. 2 zeigt die schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

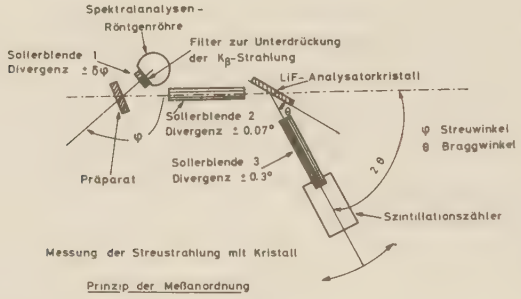

Abb. 2 Prinzip des experimentellen Aufbaus

Die Röntgenröhre ist eine Silber-Spektralanalysen-Röntgenröhre der Firma Philips. Der Hochspannungserzeuger ist ein hochstabilisierter Röntgengenerator (100 kV) "Iso Debyeflex 2000" der Firma Seifert. Die aus der Röhre austretende Röntgenstrahlung wird mit einer 0,050 mm Rhodium-Folie gefiltert, damit die Bremsstrahlung und die K_β-Strahlung gegenüber der K_α-Nutzstrahlung klein gehalten werden können. Durch die Sollerblende 1, die aus Silber-Folien besteht, fällt die Strahlung auf das Präparat. Die Aufgabe dieser Sollerblende besteht darin, die Divergenz $\delta\varphi$ der Primärstrahlung zu begrenzen. Die Streukammer, in welcher sich das Präparat befindet, wurde so entwickelt, daß der Streuwinkel φ beliebig zwischen ca. 130° und 160° variiert werden kann. Unter dem Streuwinkel φ verläßt die Streustrahlung die Kammer und fällt in das Goniometer. Das Goniometer (Firma Berthold) besteht aus zwei Sollerblenden, dem Analysatorkristall LiF (Netzebene (200)) und dem Szintillationszähler. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers wird im wesentlichen durch die Sollerblende 2 be-

stimmt, welche die Divergenz $\delta\vartheta$ der gestreuten Strahlung auf $\pm$ 0,07° beschränkt. Die Sollerblende 3 dient dazu, den Untergrund zu unterdrücken, ohne die untersuchte Streustrahlung wesentlich zu schwächen. Die Netzebenen (200), (400) und (600) vom LiF-Einkristall können verwendet werden, wobei ein bei höherer Reflexordnung höheres Auflösungsvermögen erreicht wird, das jedoch mit einem Abnehmen der Intensität der Röntgenspektren verbunden ist. Die vom LiF-Analysatorkristall spektral zerlegte Streustrahlung wird von einem Szintillationszähler mit nachfolgendem Diskriminator und Zähler registriert. Zum punktweisen Aufnehmen der Spektren wurde das Goniometer mit einem Schrittmotor und einer in unserem Labor speziell entwickelten elektronischen Steuerung ausgestattet.

3.2 Auflösungsvermögen der Apparatur

Beim Aufbau der Meßanordnung haben wir uns bemüht bei einem ausreichenden Auflösungsvermögen möglichst hohe Intensität zu erreichen. Das Auflösungsvermögen wird einmal durch die Divergenz des gestreuten Strahles bestimmt und zum anderen durch die Divergenz des auf die Probe fallenden Primärstrahles. Wir wollen dabei von der "Bragg-Winkel-Divergenz" $\delta\vartheta$ und von der "Streuwinkel-Divergenz" $\delta\varphi$ sprechen und im folgenden untersuchen, wie diese beiden Divergenzen in das Spektralauflösungsvermögen unserer Meßanordnung eingehen.

3.2.1) Bragg'sche Gleichung

Die Streustrahlung von Kupfer wird durch den LiF-Einkristall (200) spektral zerlegt. Bei dieser spektralen Zerlegung gilt die Bragg'sche-Beziehung:

$$n\lambda = 2\, D \sin\vartheta \qquad (3.1)$$

λ ist die Wellenlänge einer Komponente der Streustrahlung
D ist der Netzebenenabstand des LiF-Einkristalls mit $D_{(200)} = 2{,}014$ Å
ϑ ist der Bragg-Winkel
n ist die Ordnungszahl der Beugung.
Aus der Gleichung (3.1) bekommen wir für die auflösbare Wellenlängendifferenz $\delta_1\lambda$:

$$\delta_1\lambda = \frac{2D}{n} \cos\vartheta\, \delta\vartheta \qquad (3.2)$$

Die Größe $\delta\vartheta$ wird durch die Sollerblenden 2 und 3 sowie die "rocking curve" des Einkristalls bestimmt.

3.2.2) Compton'sche Verschiebung

Nach den Ausführungen des vorangegangenen Abschnitts ist die verschobene Wellenlänge nach Compton (s. Gl. 2.10) durch

$$\lambda = \lambda_o + 2\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2} \tag{3.3}$$

gegeben. Dieses ist zugleich auch das Symmetriezentrum der Comptonlinie in der Du Mond'schen Näherung.
Beim Vorhandensein einer Streuwinkeldivergenz $\delta\varphi$ erhält man daher eine Verschmierung des Comptonlinienprofils, die durch die Größe

$$\delta_2\lambda = \lambda_c \sin\varphi \, \delta\varphi \tag{3.4}$$

charakterisiert werden kann. Dabei ist die Streuwinkeldivergenz $\delta\varphi$ praktisch durch die Divergenz des Primärstrahles gegeben; denn im Vergleich hierzu ist die Divergenz des gestreuten Strahles, die durch die Sollerblenden 2, 3 sowie die Reflexionsbedingung am Analysatorkristall bestimmt wird, zu vernachlässigen.

Aus dieser Überlegung folgt, daß es günstig ist, den Streuwinkel φ möglichst nah an 180^o zu wählen; denn erstens hat die Compton'sche Verschiebung für $\varphi = 180^o$ ihren größten Wert (s. Gl. 3.3) und zweitens ist die Wellenlängenverschmierung gemäß Gl. (3.4) für diesen Streuwinkel (in erster Näherung) gleich null.

3.2.3) Auflösungsvermögen

In unserem Fall wollen wir als spektrales Auflösungsvermögen der Meßapparatur folgende Größe bezeichnen:

$$A = \frac{2\lambda_c \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{\delta\lambda} \, . \tag{3.5}$$

Dabei setzen wir

$$\delta\lambda = \sqrt{\delta_1\lambda^2 + \delta_2\lambda^2} \, . \tag{3.6}$$

Da die Intensität proportional zu $\delta\varphi$ und $\delta\vartheta$ ist, erhält man hierfür bei vorgegebenen Auflösungsvermögen ein Maximum, falls die Bedingung

$$\delta_1\lambda = \delta_2\lambda \tag{3.7}$$

erfüllt ist.

Hieraus folgt gemäß Gl. (3.2) und (3.4)

$$\delta\varphi = \frac{2D}{\lambda_c} \frac{\cos\vartheta}{\sin\varphi} \delta\vartheta \qquad (3.8)$$

Da die Größe $2D/\lambda_c$ sehr groß gegen 1 ist, muß die Bragg-Winkel-Divergenz $\delta\vartheta$ klein gehalten werden im Vergleich zur Sreuwinkel- d.h. Primärstrahldivergenz $\delta\varphi$. Dies wurde bei der Wahl der Sollerblenden 1 und 2 berücksichtigt. Aus äußeren Gründen wurden diese so gewählt, daß optimale Verhältnisse für den Reflex 3. Ordnung (600) erreicht werden, und nicht für den Reflex 1. Ordnung, der bei den in dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen ausschließlich verwendet wurde.

3.3 Realisierung des experimentellen Aufbaus

3.3.1) Hochspannungserzeuger und Wahl der Röntgenröhre

Als Hochspannungsgenerator stand der Röntgengenerator "Iso- Debyeflex 2000" der Firma Seifert mit einer Ausgangsleistung von max. 3 kW, einer Ausgangsspannung von max. 100 kV und einer Stabilität der Ausgangswerte von ± 0,01% bei ± 10% Netzspannungsschwankungen zur Verfügung.
Die Silber-Spektralanalysen-Röntgenröhre der Firma Philips wurde aus folgenden Gründen gewählt:

a) Der Kopf mit dem Brennfleck besitzt einen kleinen Durchmesser (ca. 42 mm) . Dadurch sind größere Streuwinkel mit geringeren Abständen zwischen Brennfleck und Präparat möglich.

b) Der Brennfleck ist relativ breit (ca. 5 . 7 mm^2) und liefert sehr hohe Intensitäten.

c) Die Höchstbelastbarkeit von 100 kV ist die gleiche wie diejenige des Generators.

d) Als Anodenmaterial stehen Molybdän, Silber und Wolfram zur Verfügung. Die Wellenlängen der K_α-Strahlung betragen 0,71 Å, 0,561 Å und 0,21 Å. Wenn es sich bei leichten Elementen darum handelt, das Profil der Comptonlinie so genau wie möglich zu erfassen, ist die Mo-Strahlung am günstigsten und wird in der Literatur meistens verwendet. Die Ag-K_α-Strahlung wird aber ca. zweimal weniger absorbiert als Mo-K_α und eignet sich besser bei der Untersuchung an schwereren Elementen wie z. B. Kupfer. Ein weiterer Vorteil ist eine Erhöhung des Comptonanteils ohne gro-

ße Verluste im Auflösungsvermögen. Die W-K_α-Strahlung liefert mehr Comptonstreuung, aber das Auflösungsvermögen mit dem LiF-Einkristall ist sehr niedrig und der Wellenlängen-Abstand zwischen W-K_α und W-K_β ist so klein, daß die Comptonlinie von W-K_β sich mit der W-K_α-Linie überdeckt.

3.3.2) Aufgabe der Sollerblende 1

Die Sollerblende 1 dient dazu den Streuwinkel φ um $\pm \delta\varphi$ zu begrenzen. Wie die Gleichung (3.4) zeigt, wird die Comptonlinie durch die Streuwinkeldivergenz $\delta\varphi$ verschmiert. Die Verschmierung ist proportional zu $\delta\varphi$ und wird immer geringer mit wachsendem Streuwinkel φ.
Es wurden Sollerblenden aus Silber-Lamellen und -Blechen mit verschiedenen Divergenzen ($\pm 2^\circ$, 4°, 8°) gebaut. Dies bietet den weiteren Vorteil, daß die Fluoreszenzstrahlung Ag-K_α die Intensität der Primärstrahlung erhöht.
Bei einem Streuwinkel φ von 140° und einer Streuwinkeldivergenz $\delta\varphi$ von $\pm 2^\circ$ beträgt die Verschmierung der Comptonlinie gemäß Gl. (3.4):

$$\delta_2\lambda = 0{,}00136 \text{ Å} .$$

Unter den gewählten Meßbedingungen ist der Einfluss der Streuwinkeldivergenz $\delta\varphi$ also sehr klein.

3.3.3) Streukammer und Probenhalterung

Die Streukammer ist eine mit Blei abgeschirmte Messingkammer, die mit verschiedenen Öffnungen versehen worden ist. Zwei kreisförmige Öffnungen sind für den Röntgenröhrenkopf vorgesehen, so daß entweder die Primärstrahlung der Röhre direkt gemessen werden kann oder das Präparat unter einem Streuwinkel φ bestrahlt werden kann.
Die Probenhalterung wurde mit drei möglichen Bewegungen entwickelt. Sie kann durch Translation auf einer Schiene in der Streukammer bewegt werden. Sie kann noch um ihre Achse gedreht werden, sowie das Präparat zur Austrittachse geneigt werden. Die Austrittachse ist stets waagerecht zur Goniometerebene.
Der Streuwinkel φ kann durch Drehung der Röntgenröhre um ihre Achse und Translation der Präparathalterung in der Streukammer zwischen ca. 130° und 160° variiert werden.

Die Streustrahlung des Präparates gelangt durch das Austrittfenster der Streukammer und die Sollerblende 2 in das Spektrometer.

3.3.4) Das Spektrometer

Abb. 3 zeigt das Spektrometer mit der Röntgenröhre, der Streukammer und dem Szintillationszähler.

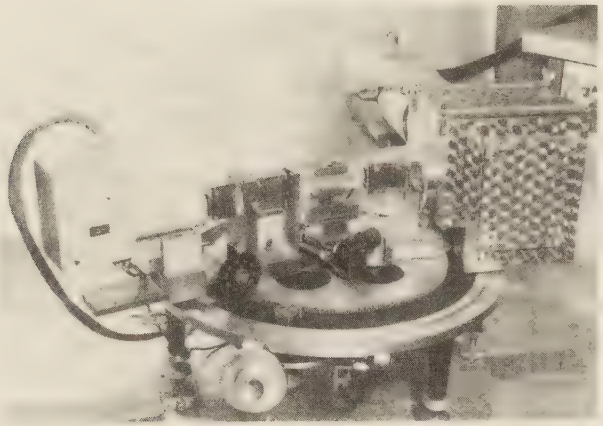

Abb. 3 Spektrometer mit Röhre, Streukammer und Szintillationszähler

Als Spektrometer diente ein Goniometer der Firma Berthold, das etwas abgeändert wurde. Es besteht aus dem Goniometertisch, den Sollerblenden 2 und 3 und dem LiF-Einkristall. Die Sollerblenden sind Kollimatoren der Firma Philips mit einer Divergenz von $0,14^{\circ}$ bzw. $0,6^{\circ}$. Die auflösbare Wellenlängendifferenz $\delta\lambda$ wird durch $\delta\vartheta$ und die Ordnungszahl n der Reflexion am Einkristall bestimmt (siehe Gleichung (3.2)), deshalb wird das Auflösungsvermögen des Spektrometers im wesentlichen durch die Sollerblende 2 bestimmt. Die Sollerblende 3 dient dazu,die Streustrahlung des LiF-Einkristalls zu unterdrücken, ohne die untersuchte Strahlung wesentlich zu schwächen. Die Divergenz von $0,6^{\circ}$ wurde aus Justierungsgründen genommen.
Das Spektrometer arbeitet mit einem ebenen LiF-Einkristall, der auf die (200)-Netzebene angeschliffen ist. Der Kristall ist

5 . 25 . 75 mm^3 groß. Die Länge von 75 mm ist für die Messung bei kleinen Braggwinkeln günstig.

3.3.5) Zähleinrichtung und Goniometersteuerung

Zur Intensitätsmessung wurde ein NaJ(Tl)-Szintillationszähler benutzt. Die Elektronik (Philips PW 1360) enthielt einen Vor- und Linearverstärker, einen Netz- und Hochspannungsteil, einen Diskriminator, einen Zähler, einen Drucker und einen Lochstreifenstanzer.
Die Zähleinrichtung wurde so entwickelt, daß eine automatische punktweise Messung der Intensitätsverteilung möglich wurde. Dazu wurde eine elektronische Goniometersteuerung mit Schrittmotor gebaut. Da eine sehr große Zahl von Meßwerten anfällt, wurde am Zählschrank ein Lochstreifenstanzer angeschlossen, so daß die Meßdaten direkt vom Computer verarbeitet werden konnten.

3.3.6) Probenherstellung

Die Kupfer-Probe wurde aus einem feinen Kupferpulver mit einem hohen Reinheitsgrad von 99,999% hergestellt. Diese hohe Reinheit ist erforderlich, um Fehler durch die Anwesenheit von Silberspuren zu vermeiden, da die Silber- Fluoreszenzstrahlung der Probe den Anteil der Ag-K_α unverschobenen Streustrahlung verfälschen würde. Das Pulver wurde zu einem runden Präparat mit einem Durchmesser von 28 mm und einer Dicke von ca. 4 mm gepresst.

4. Durchführung der Messungen

4.1 Ermittlung der Arbeitsdaten

Die Messung von Comptonspektren an Elementen höherer Ordnungszahl zeichnet sich durch geringe Streuintensitäten aus. Es wurde deshalb versucht, einige Parameter der im vorigen Kapitel beschriebenen Apparatur so zu wählen, daß man eine gute Optimierung der Aufnahmebedingungen erreichen kann.

4.1.1) Wahl des zu untersuchendem Elementes

Das Element Kupfer mit der Ordnungszahl Z = 29 wurde aus verschiedenen Gründen untersucht. Bei ihm wurden von Hosemann [18] die Diskrepanzen zwischen den Experimenten von Woo und der Theorie am größten gefunden, und seitdem wurde Kupfer mit Ag-K_α-Strahlung unter ähnlichen Bedingungen nicht mehr untersucht. Kupfer eignet sich weiterhin gut als Element mittlerer Ordnungszahl zur Bestimmung des Schwerpunktes der Comptonlinie und zum Vergleich mit der Weick'schen Berechnung. Intensitätsmäßig stellt Kupfer eine Grenze für die Messung von Streustrahlung mit der vorhandenen Apparatur dar.

4.1.2) Wahl des Streuwinkels φ

Der Streuwinkel φ spielt bei der Intensitätsbetrachtung (Gleichung (2.1)) sowie beim Auflösungsvermögen der Apparatur (Gleichung (3.5)) eine sehr wichtige Rolle. Er ist dabei mit dem Abstand r zwischen dem Brennfleck der Röhre und dem Präparat eng verbunden. Unter Berücksichtigung dieser beiden Faktoren und der Absorption in der Probe wurde ein Streuwinkel φ von 140° gewählt. Nach Gleichung (3.3) beträgt dann die Compton'sche Verschiebung bzw. die Lage des Maximums der Comptonlinie gegenüber der unverschobenen Strahlung 0,0428Å.
Wie wir es bei der Absorptionskorrektur zeigen werden, (Kapitel 5.2.1) ist es günstig, aus Intensitätsgründen den Einfallswinkel α zwischen Primärstrahlung und Präparat so klein wie möglich zu halten. Unsere experimentelle Anordnung gestattet noch bei einem Streuwinkel φ von 140° einen Winkel α von 10°.

4.1.3) Wahl des Analysatorkristalls

Um ein Analysator mit möglichst hohem Reflexionsvermögen und ausreichendem Auflösungsvermögen zu finden, wurden folgende Einkristalle untersucht: LiF (200), LiF (220), Ge (111) und Quarz ($23\bar{5}4$). Es zeigte sich dabei, daß in unserem Fall LiF (200) der günstigste Analysatorkristall ist. Sein Reflexionsvermögen ist für die Netzebene (200) mit einem Netzebenenabstand D von 2,014 Å am größten von allen Kristallen und sein Auflösungsvermögen für die kurze Wellenlänge ausreichend. Wie die Abbildung 4 zeigt, bietet er noch die Möglichkeit, das Auflösungsvermögen durch die verschiedenen Reflexordnungen zu variieren.

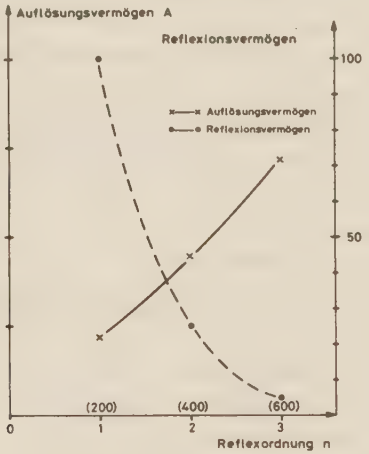

Abb. 4 Auflösungsvermögen und Reflexionsvermögen vom LiF-Einkristall in Abhängigkeit von der Reflexordnung n

In Abb. 4 wurde das Auflösungsvermögen A nach Gleichung (3.5) für einen Streuwinkel φ von 140° und eine Größe $\delta\vartheta$ von $0{,}14^{\circ}$ berechnet. Das Reflexionsvermögen von LiF (200) (n = 1) wurde auf 100 normiert. Als Maß für das Reflexionsvermögen wurde die Integralintensität der Ag-K_{α}-Fluoreszenzstrahlung für die Reflexe (200), (400), (600) genommen (siehe Abb. 9). Das Reflexionsvermögen von zwei verschiedenen LiF (200)-Einkristallen wurde in Kapitel 5 in Abhängigkeit von der Wellenlänge näher untersucht.

4.1.4) Ermittlung der Kenndaten für die Röntgenröhre

Bei einem Streuwinkel $\varphi = 140^{o} \pm 2^{o}$ wurden mit dem LiF(200)-Einkristall die Intensitäten am Maximum ($I_{unversch}$) und neben dem Maximum ($I_{Untergrund}$) der unverschobenen Streustrahlung von Kupfer gemessen. Unter Berücksichtigung der Höchstbelastung der Silberröhre (100 kV, 1600 W) und des Röntgengenerators (100 kV, 3 kW) wurden bei einer konstanten Leistung der Röhre (1530 W) $I_{unversch}$ bzw. $I_{unversch} / I_{Untergrund}$ in Abhängigkeit von der Spannung an der Röhre ermittelt.

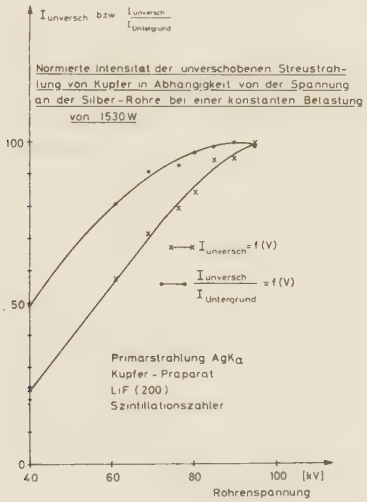

Abb. 5 Kenndaten für die Röntgenröhre

Die Ergebnisse (Abb. 5) zeigen, daß bei 90 kV das Verhältnis $I_{unversch} / I_{Untergrund}$ bereits ein Maximum erreicht hat und $I_{unversch}$ nur noch geringfügig ansteigt. Es wurde deshalb als Arbeitsbedingungen für die Röntgenröhre 90 kV - 17 mA gewählt.

4.1.5) Wahl des Zählrohres und der Diskriminatoreinstellung

Die Intensitäten bzw. die Impulsraten wurden mit einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler ermittelt. Die Quantenausbeute ist für die-

sen Zähler im gemessenen Wellenlängenbereich des Streuspektrums von ca. 0,54 Å bis 0,8 Å praktisch konstant und beträgt ca. 100% [42]. Mit Hilfe eines Differential-Diskriminators kann man weiterhin den Szintillationszähler durch Verschiebung der unteren Schwelle und der Fensterbreite auf den oben genannten Spektralbereich einstellen. Dazu wurden Impulshöhenverteilungen der K_α-Fluoreszenzlinien von Zirkonium (0,788 Å), Silber (0,56 Å) und der K_β-Linie von Zinn (0,435 Å) bei einer geigneten Einstellung der Hochspannung (920 V) und des Verstärkers (Abschwächung 2^5) und mit einem Diskriminatorfenster von 20% der variablen Untergrenze aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt.

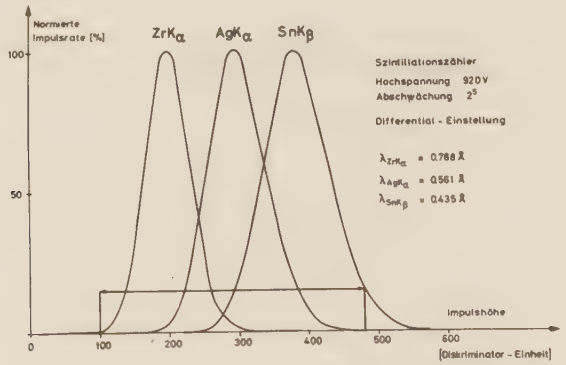

Abb. 6 Impulshöhenverteilungskurven mit Angabe der Diskriminatoreinstellung

Für die Messung der Spektren wurde die untere Grenze des Diskriminators auf 100 Einheiten und die Fensterbreite auf 380 Einheiten eingestellt (siehe Abb. 6).

4.1.6) Spektrum der Silber-Röhre und Einfluß des Rh-Filters

Die Abbildung 10 zeigt die Streuintensität von Kupfer unter Verwendung der Silber-Röhre ohne Filter und mit LiF (200) aufgenommen. Es ist deutlich zu sehen, wie die K_β-Comptonlinie sich mit der Silber-K_α unverschobenen Linie überdeckt. Dies wirkt störend auf die Bestimmung des Verhältnisses verschobener zu unverschobe-

ner Streustrahlung von Silber-K_α. Deshalb ist die Anwendung eines Filters zur Unterdrückung der K_β-Strahlung notwendig. Es ist weiterhin nötig für die Bestimmung des Untergrundes unter dem Comptonspektrum, das Bremsspektrum der Röntgenröhre zu kennen. Das Spektrum der Silber- Röntgenröhre wurde ohne und mit einem Rhodium-Filter unter Verwendung der Netzebene (200) von LiF aufgenommen und ist in der Abbildung 7 dargestellt.

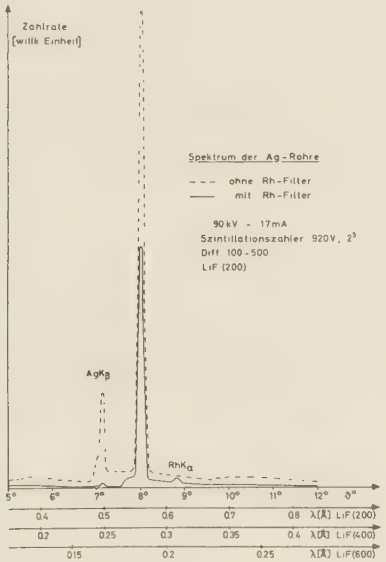

Abb. 7 Spektrum der Silber-Röntgenröhre

Als Filter wurde eine Rhodium-Folie von 0,050 mm Dicke verwendet, die zwischen das Röhrenfenster und die Sollerblende 1 gestellt wurde. Der Einfluß des Filters ist deutlich zu sehen. Die K_β-Strahlung wird auf ca. 3% ihrer Intensität reduziert, wobei die K_α-Linie noch 50% der Zählrate ohne Filter beträgt. Die Ag-K_β-Linie ist gut unterdrückt und wird bei der folgenden Auswertung der Messung keinen störenden Einfluß ausüben. Ein weiterer Vorteil des Filters ist eine Verbesserung des Verhältnisses Silber-K_α-Nutzstrahlung zum Untergrund. Störend ist aber im Bremsspektrum die Bildung der Absorptionskante vor der Silber-K_α-Linie sowie

die K_α-Fluoreszenzstrahlung des Rhodium-Filters. Diese Nachteile werden durch eine geeignete Untergrundkorrektur vorwiegend ausgeschaltet.
In der Abbildung 8 ist der Verlauf des direkt gemessenen Bremsspektrums für zwei verschiedene Diskriminator-Einstellungen angegeben, wobei die Intensitäten unter der Ag-K_α-Linie interpoliert wurden.

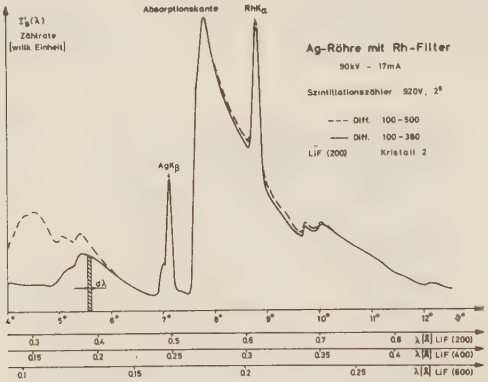

Abb. 8 Bremsspektrum der Röntgenröhre

Die Unterschiede lassen sich hauptsächlich durch die Diskriminierung der kurzwelligen Strahlung erklären, die von den höheren Reflexordnungen von LiF(200) reflektiert werden.

4.1.7) Arbeitsdaten

Zusammengefaßt wurden für die Ermittlung der Streuspektren folgende Arbeitsbedingungen gewählt:

Silber-Röntgenröhre: 90 kV - 17 mA
Rhodium-Filter hinter der Röhre
Nutzstrahlung: Silber-K_α-Strahlung
Präparat: Kupfer
Einfallswinkel $\alpha = 10^\circ$

Streuwinkel $\varphi = 140^{\circ}$
Streuwinkeldivergenz $\delta\varphi = \pm 2^{\circ}$
LiF-Einkristall mit der Netzebene (200)
Szintillationszähler mit Differential-Einstellung des Diskriminators:

Hochspannung 920 V
Abschwächung 2^5
Untere Schwelle: 100 Diskriminator-Einheiten
Fensterbreite: 380 Diskriminator-Einheiten

4.2 Justierung und Auflösungsfunktion des Spektrometers

Zur Justierung des Goniometers wird die Fluoreszenzstrahlung eines Silberbleches verwendet, das anstelle des Präparates angebracht wird. Bei Null-Stellung des Diffraktometers werden dann die Sollerblenden 2 und 3 so lange justiert, bis ein Maximum an Intensität erreicht wird und die Verteilungskurve der Intensität, beim Drehen des Goniometerarmes um den Null-Punkt, symmetrisch ist. Hierzu ist der Analysatorkristall aus dem Strahlengang zu entfernen.

Zur Justierung des Kristalls wird wiederum die Ag-K_{α}-Fluoreszenzlinie verwendet, deren Bragg-Winkel genau bekannt ist ($\vartheta = 8{,}0^{\circ}$). Um zu prüfen, ob die Drehachse des Goniometers in die reflektierende Oberfläche fällt, wird eine feine Blende mit vertikalem

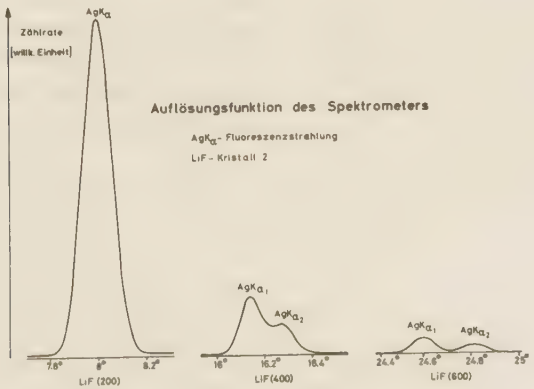

Abb. 9 Auflösungsfunktionen des Spektrometers

Schlitz vor den Szintillationszähler gebracht und bei Null-Stellung des Goniometers zunächst die Intensität bei entferntem Kristall registriert (I_o). Dann wird der Kristall in den Strahlengang gebracht und so lange verschwenkt bis maximale Intensität registriert wird. Hierdurch ist gesichert, daß die Kristalloberfläche parallel zur Strahlrichtung orientiert ist. Nun wird der Kristall senkrecht zur Strahlrichtung so weit verschoben, bis die registrierte Intensität $I_o/2$ beträgt.

Zur Kontrolle der Justierung wird die Ag-K_α-Fluoreszenzlinie für die Reflexordnungen 1, 2 und 3 des LiF(200)-Einkristalles aufgenommen. Diese Kurven sind in Abb. 9 angegeben. Sie stellen die Auflösungsfunktionen des Spektrometers für die entsprechenden Reflexordnungen dar. Sie sind weiterhin ein Maß für das Auflösungsvermögen (Integralintensität unter der Linie) der verschiedenen Ordnungen.

4.3 Spektrale Analyse der Streustrahlung von Kupfer

Die Spektren wurden unter den oben angegebenen Bedingungen punktweise aufgenommen. Die Schrittweite betrug $(1/90)^\circ$ bzw. 0,00077 Å in der Wellenlängenskala und die Meßzeit 100 sec. pro Punkt.
Um die Langzeitschwankungen des Röntgengenerators auszuschalten, wurde jedes Spektrum 5 bis 10 Mal gemessen.
Als Beispiel zeigen die Abbildungen 10 und 11 das Streuspektrum von Kupfer ohne und mit dem Rhodium-Filter nach der Röhre. Ohne Filter überdeckt sich die Ag-K_β verschobene Linie teilweise mit der unverschobenen sowie der verschobenen Strahlung von Ag-K_α. Das Rhodium-Filter am Röhrenfenster zwischen Röhre und Präparat unterdrückt die Ag-K_β-Strahlung fast vollkommen, so daß sie am Präparat nicht mehr gestreut wird. Dieser Effekt ist in Abb. 11 deutlich zu sehen.

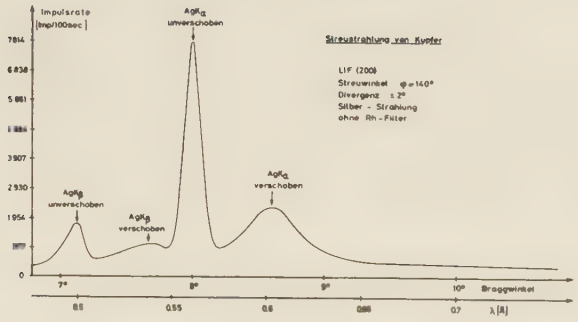

Abb. 10 Streustrahlung von Kupfer ohne Rh-Filter nach der Röhre

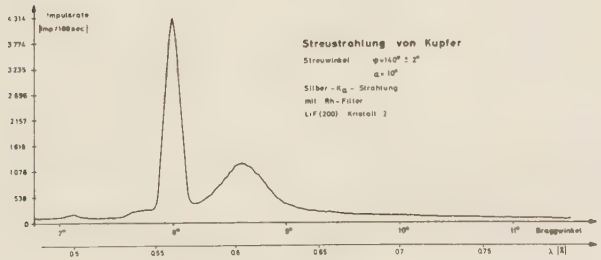

Abb. 11 Streustrahlung von Kupfer mit dem Rh-Filter nach der Röntgenröhre

5. Korrekturen

Zur Ermittlung des Intensitätsverhältnisses und des Profils der Comptonlinie sind am Streuspektrum, wie es in Abb. 11 dargestellt ist, noch Korrekturen durchzuführen. Diese sind verschiedener Art:

a) Korrekturen, die von der Wellenlänge abhängen, wie Absorption im Präparat, Polarisationsfaktor, Reflexionsvermögen des Einkristalls, relativistische Korrekturen.

b) Berücksichtigung des Untergrundes.

5.1 Korrekturen, die von der Wellenlänge abhängen

5.1.1) Absorptionsfaktor

Es ist die Absorption im Inneren des Streupräparates zu berücksichtigen. Das Strahlenbündel der Primärstrahlung treffe unter dem Streuwinkel α auf die ebene Probe. Von der Probe werde Strahlung unter dem Winkel β gestreut. Im Falle der Rückstrahlung von einem unendlichen dicken Block gilt für den Absorptionsfaktor:

$$A(\lambda,\lambda') = \frac{\sin \beta}{\mu(\lambda) \sin \beta + \mu(\lambda') \sin \alpha} \qquad (5.1)$$

wobei $\mu(\lambda)$ der Massenschwächungskoeffizient für die Primärstrahlung und $\mu(\lambda')$ der Massenschwächungskoeffizient für die gestreute Strahlung bedeutet. Der Kupferstreuer war ein ebenes Präparat von ca. 4 mm Dicke. Da die Halbwertsdicke von Kupfer für eine Wellenlänge von 0,56 Å bei 0,03 mm liegt, kann man das Präparat als unendlich dick ansehen.
Für $\alpha = 0$ vereinfacht sich der Absorptionskoeffizient zu:

$$A = \frac{1}{\mu(\lambda)} \qquad (5.2)$$

Es ist also günstig bei der experimentellen Bestimmung der Streuspektren, den Einfallswinkel α so klein wie möglich zu wählen, um die Absorptionskorrektur näherungsweise nach der Gleichung (5.2)

durchführen zu können. Unsere experimentelle Anordnung gestattet noch einen Winkel α von 10^{o}.

5.1.2) Reflexionsvermögen des LiF-Einkristalls

Zur Durchführung der Untergrundkorrektur sowie zur Korrektur des Streuspektrums ist es notwendig, die Änderung des Reflexionsvermögens vom LiF(200)-Einkristall in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu kennen. Die Spektren wurden mit zwei verschiedenen LiF (200)-Einkristallen gemessen, um mögliche systematische Fehler, die durch die unterschiedliche Qualität der Einkristalle hervorgerufen sein können, zu erfassen. Diese Einkristalle werden hier näher untersucht.

a) Messung des integralen Reflexionsvermögens

Um den Einfluß des Einkristalls bei der spektralen Analyse zu berücksichtigen, ist es notwendig zu wissen, ob er nach der kinematischen oder nach der dynamischen Theorie reflektiert. Die theoretischen Größen wie Lorentzfaktor und Polarisationsfaktor könnten dann zur Korrektur verwendet werden.
Es werden hier nur die Grundzüge der Methode zur experimentellen Bestimmung des Reflexionsvermögen bzw. der Integralintensität angegeben. Bezüglich der Einzelheiten über Meßmethode und Meßapparatur sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [18a] [34] [35].
Für das integrale Reflexionsvermögen gilt folgende Formel:

$$R_i = \frac{E\,\omega}{I_o\,q} \quad . \tag{5.3}$$

I_o ist die Primärintensität, q ihr Querschnitt, der so klein gewählt wird, daß nur ein Teil der Kristalloberfläche ausgeleuchtet wird. E ist die gestreute Energie beim einmaligen Durchdrehen des Kristalls für einen bestimmten Reflex. ω ist die Winkelgeschwindigkeit der Kristalldrehung. Der Kristall pendelt um den Braggwinkel ϑ um $\pm\,\alpha$. Die Primärintensität wurde bei der gleichen Spannung und dem gleichem Strom wie die entsprechende Reflexintensität gemessen. Zur Abschwächung der Primärimpulsrate wurden Aluminium-Filter verwendet. Die Reflexintensität für den Reflex (200) vom LiF-Einkristall wurde ohne Filter gemessen.

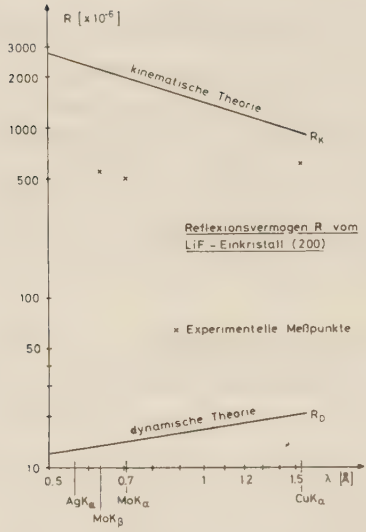

Abb. 12 Reflexionsvermögen der Netzebene (200) vom Kristall 1

Das Reflexionsvermögen R_i der Netzebene (200) vom Kristall 1 wurde experimentell mit Cu-K_α-, Mo-K_α- und Mo-K_β-Strahlung ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 12 dargestellt. Die experimentellen Meßwerte wurden mit den theoretischen Aussagen der kinematischen Theorie (R_K) und der dynamischen Theorie (R_D) [18a] [35] verglichen. Die Meßergebnisse zeigen, daß das Reflexionsvermögen des LiF(200)-Einkristalls zwischen R_K und R_D liegt. Der Kristall reflektiert weder kinematisch noch dynamisch. Die Korrekturen an den gemessenen Streuspektren können nach keiner der beiden Theorien durchgeführt werden. Der Einfluß des Einkristalls mußte daher experimentell ermittelt werden.

b) Messung des Reflexionsvermögens für die Spektralanalyse

Da die Meßergebnisse der Abb. 12 nach einem Aufnahmeverfahren gewonnen wurden, das von dem der Spektralanalyse abweicht, haben

wir zur Bestimmung des Reflexionsvermögens von zwei LiF-Einkristallen in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Wellenlängenbereich des Streuspektrums (ca. 0,5 Å bis 0,75 Å) folgende Experimente durchgeführt.
Das Reflexionsvermögen R_G wurde für die Ag-K_α- und Mo-K_α-Strahlung wie folgt ermittelt:

α) Um eine gute monochromatische Strahlung zu bekommen, wurde mit der Röntgenröhre anstelle des Kupfer-Präparates ein Silber- bzw. Molybdänblech bestrahlt. Die Ag-K_α- bzw. Mo-K_α-Fluoreszenzstrahlung wurde als Primärstrahlung verwendet. Um die K_β-Fluoreszenzstrahlung zu unterdrücken, was bei der Messung der Primärstrahlung notwendig ist, wurde ein Rhodium- bzw. Zirkon-Filter vor den Szintillationszähler gestellt. Hierdurch wurde die Intensität der K_β-Strahlung auf weniger als 0,5% des ursprünglichen Wertes herabgeschwächt.

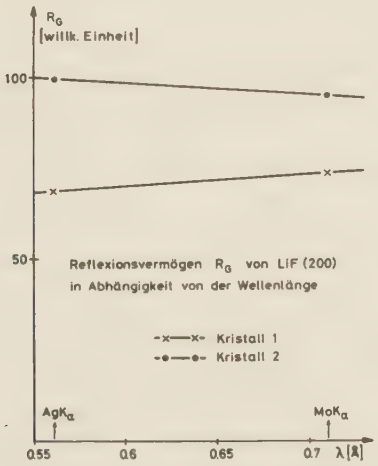

Abb. 13 Reflexionsvermögen R_G von LiF(200)

ß) Zur Bestimmung der Primärintensität I_0 wurde der Primärstrahl bei entferntem Analysatorkristall durch verschiedene Alumi-

niumfiltern mit bekannten Filter-Faktoren abgeschwächt.

γ) Zur Ermittlung von I_{200} wurde die Fluoreszenzlinie von Ag-K_α bzw. Mo-K_α mit der Netzebene (200) vom LiF-Kristall punktweise aufgenommen. I_{200} ist dann die Integralintensität unter der Fluoreszenzlinie. Wir definieren R_G als Maß für das Reflexionsvermögen des Einkristalls:

$$R_G = \frac{I_{200}}{I_o} \quad . \tag{5.4}$$

Unser Ziel ist dabei nicht, das absolute Reflexionsvermögen, sondern die Änderungen des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einem Spektralbereich, der mit dem Bereich unseres Streuspektrums übereinstimmt, zu ermitteln. Abb. 13 zeigt die Ergebnisse für die Kristalle 1 und 2, wobei das Reflexionsvermögen vom Kristall 2 für die Ag-K_α-Strahlung auf 100 normiert wurde.
Das Verhalten der beiden Einkristalle ist für den Reflex (200) unterschiedlich. Das Reflexionsvermögen im Spektralbereich 0,56 Å bis 0,71 Å nimmt beim Kristall 1 um 7% zu, während es beim Kristall 2 um ca. 5% abnimmt. Diese Änderung in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird für die Korrektur der Streuspektren als linear angenommen. Die Abbildung 13 zeigt weiterhin, daß für eine gegebene Wellenlänge der Kristall 2 stärker reflektiert als der Kristall 1.

c) Einfluß der höheren Reflexordnungen von LiF

Für die Untergrundkorrektur sowie für die Fehlerbetrachtung ist es auch wichtig, die Intensitätsbeiträge der höheren Reflexordnungen (400) und (600) vom LiF-Kristall zu kennen.
Um diese Beiträge abzuschätzen, wurden die Integralintensitäten der Reflexe (200), (400) und (600), wie sie in Abb. 9 dargestellt sind, für verschiedene Fluoreszenzstrahlungen ermittelt. Die Intensitätsverhältnisse I_{400}/I_{200} bzw. I_{600}/I_{200} wurden dann gebildet und sind aus der Abbildung 14 in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Einkristalle 1 und 2 zu entnehmen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Intensitätsverhältnisse von Kristall zu Kristall unterschiedlich sind, aber der Verlauf der Kurven in

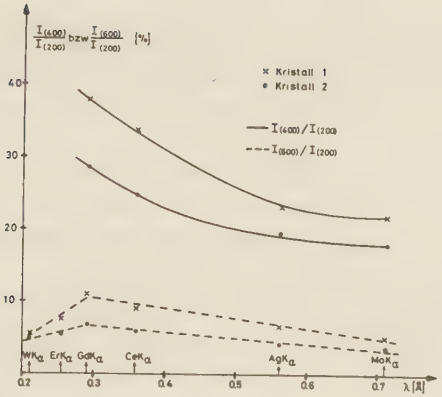

Abb. 14 Intensitätsbeiträge der Reflexe (400) und (600) vom LiF-Einkristall in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Abhängigkeit von der Wellenlänge ähnlich ist.
Der Spektralbereich unter dem Comptonspektrum beträgt ca. 0,25 Å bis 0,4 Å für den Reflex (400) und 0,17 Å bis 0,26 Å für den Reflex (600) (s. Abb. 8). In diesen Bereichen sind die Intensitätsbeiträge für die höheren Reflexordnungen größer beim Kristall 1 als beim Kristall 2. Bei 0,3 Å erreichen die Intensitäten für den Reflex (400) noch ca. 40% derjenigen von LiF (200) beim Kristall 1 und ca. 30% beim Kristall 2. Im Fall des Reflexes (600) und für die Wellenlänge 0,2 Å sind es nur noch 5% für beide Kristalle. Für den Reflex (400) liegt gerade die Wellenlänge 0,3 Å, für den Reflex (600) die Wellenlänge 0,2 Å unter dem Maximum der Comptonlinie.
Die Beiträge der höheren Reflexordnungen sind also nicht ohne weiteres zu vernachlässigen und werden bei der Untergrundkorrektur näherungsweise berücksichtigt.

Der Kristall 2 ist für die Ermittlung der Streuspektren mit LiF (200) besser geeignet als der Kristall 1, da sein Reflexionsvermögen ca. 40% größer ist und die Beiträge der höheren Reflexordnungen relativ gesehen kleiner sind als beim Kristall 1. Denn er reflektiert mit höherer Potenz in f(b) als Kristall 1.

5.1.3) Polarisationsfaktor

In unserer experimentellen Anordnung wird die Primärstrahlung zuerst an der untersuchten Probe und dann am LiF-Einkristall gestreut und polarisiert. Es handelt sich also um eine Streuung an zwei Streuzentren. Die unpolarisierte Primärstrahlung liegt in der Ebene senkrecht zum Goniometertisch und wird am Präparat unter einem Streuwinkel φ in dieser Ebene gestreut. Die gestreute Strahlung ist jetzt partiell polarisiert und trifft mit der Intensität I_o den Einkristall, wo sie noch einmal polarisiert und gestreut wird. Die unter dem Winkel 2ϑ am Einkristall gestreute Strahlung wird vom Szintillationszähler in einer Ebene parallel zum Goniometertisch registriert. Es sei I die registrierte Intensität. Es gilt:

$$I \sim I_o \frac{\cos^2\varphi + \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2\varphi} \quad . \qquad (5.5)$$

wobei

$$P = \frac{\cos^2\varphi + \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2\varphi} \qquad (5.6)$$

der Polarisationsfaktor für unsere geometrische Anordnung ist.
Bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens von LiF (200) wird die unpolarisierte Fluoreszenzstrahlung Ag-K_α bzw. Mo-K_α am Kristall polarisiert, wobei der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 2\vartheta) / 2$ beträgt und im gemessenen Reflexionsvermögen R_G berücksichtigt wird.
Der verbleibende Anteil P_1 des Polarisationsfaktors beträgt dann:

$$P_1 = \frac{2 (\cos^2\varphi + \cos^2 2\vartheta)}{(1 + \cos^2\varphi) (1 + \cos^2 2\vartheta)} \quad . \qquad (5.7)$$

In dem Bereich des gemessenen Streuspektrums ($7^o < \vartheta < 11^o$) beträgt die Änderung von P_1 ca. 1% und wird in der späteren Auswertung vernachlässigt.

5.1.4) Relativistische Korrekturen

Wie wir in Abschnitt (2.2) (Gleichung 2.23) dargelegt haben, wollen wir die gemessene Intensität (pro Energieintervall) durch den Faktor

$$R(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o}\right)^3 = \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^3 \qquad (5.8)$$

dividieren, um den Vergleich mit der Theorie zu erleichtern.

Für den Fall des freien ruhenden Elektrons ist dies gerade der Breit-Dirac'sche Korrekturfaktor für die Gesamtintensität (Gl. 2.8). Man spricht dabei von einer "relativistischen Korrektur"*, da die Größe $(\varepsilon/\varepsilon_o)$ proportional zu (v/c) ist (v ist die Rückstoßgeschwindigkeit des Elektrons).
Es gilt nämlich mit

$$\varepsilon = \frac{q^2}{2m} \qquad (5.9)$$

und

$$q = mv = \frac{2h}{\lambda_o} \sin\frac{\varphi}{2} \qquad (5.10)$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = \frac{1}{2}\frac{2h}{\lambda_o} \sin\frac{\varphi}{2} \frac{1}{h\nu_o} v = \frac{v}{c} \sin\frac{\varphi}{2} \; . \qquad (5.11)$$

---

* Der Ausdruck "relativistische Korrektur" ist vielleicht etwas irreführend, da in der zugrunde gelegten Theorie [29] die Elektronen in der nichtrelativistischen Näherung behandelt werden.

5.2 Untergrundkorrektur

Die Untergrundkorrektur muß für die hier angestrebten Ziele sehr genau sein. Es genügt nicht, den Untergrund durch eine Gerade zu approximieren. Vor allem die Absorptionskante des Rhodium-Filters bewirkt eine Krümmung der Untergrundkurve im Bereich der Comptonlinie.
Dabei meinen wir mit "Untergrund" alle Intensitätsbeiträge, die nicht Streustrahlung der charakteristischen Ag-K_α-Linie (Nutzstrahlung) sind. In erster Linie zählt hierzu die Streustrahlung des Bremsspektrums, welche auch für die Variation des Untergrundes mit der Wellenlänge verantwortlich ist. Durch scharfe Diskriminierung (Diskriminator mit Differential-Einstellung 100 - 380) wird der kurzwellige Teil des Bremsspektrums weitgehend unterdrückt, so daß die höheren Reflexordnungen (400 und 600) nur einen geringfügigen Beitrag zur Intensität liefern. Außerdem tragen Höhenstrahlung sowie Streustrahlung am Analysatorkristall zum Untergrund bei. Da es sich bei alledem um eine Korrektur handelt, wollen wir die drei letztgenannten Beiträge einfachheitshalber in dem interessierenden Wellenlängenbereich (0,5 Å bis 0,8 Å) als konstant ansehen.

Die gesamte Intensitätsverteilung des Untergrundes setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$U(\lambda) = U_B(\lambda) + U_o \quad , \tag{5.12}$$

wobei $U_B(\lambda)$ der Beitrag des diskriminierten und an der Probe gestreuten Bremsspektrums zum Untergrund darstellt.
In einer für unsere Zwecke ausreichenden Näherung ist dabei die Größe $U_B(\lambda)$ durch folgende Formel gegeben:

$$U_B(\lambda) = C \int d\lambda' \frac{I'_B(\lambda')}{\mu(\lambda')} P_o(\lambda-\lambda') = \left(\frac{I'_B}{\mu}\right) \frown P_o(\lambda) \quad . \tag{5.13}$$

Dabei ist C ein Proportionalitätsfaktor,

$$dI_B(\lambda) = I'_B(\lambda)\, d\lambda \tag{5.14}$$

die in ein Intervall $(\lambda, \lambda+d\lambda)$ fallende Intensität des (diskriminierten) Bremsspektrums (s. Abb. 8), $\mu(\lambda)$ der Massenschwächungskoeffizient des Probenmaterials (Cu) und $P_o(\lambda-\lambda_o)$ das Profil der

von der charakteristischen Strahlung (Ag-K_α, Wellenlänge λ_0) erzeugten Streuintensität.
In Gleichung (5.13) ist dabei vereinfachend angenommen, daß sich dieses Profil beim Übergang zu einer anderen Primärwellenlänge (λ') nicht ändert. Diese Annahme ist für Wellenlängen, die sich nur wenig von λ_0 unterscheiden, sicherlich gerechtfertigt. Und wie wir weiter unten sehen werden, kommt es bei unserem Korrekturverfahren nur auf solche Wellenlängen an.
Die Absorptionskorrektur, die grundsätzlich gemäß Gleichung (5.1) von den Wellenlängen λ' und λ abhängt, vereinfacht sich zu dem Faktor $1/\mu(\lambda')$, wenn man berücksichtigt, daß der Einfallswinkel α klein ist, verglichen mit dem Ausfallswinkel ß (s. Gl. 5.2).

Zur praktischen Durchführung der Untergrundkorrektur ist noch folgendes zu bemerken: Die Funktion $I_B(\lambda)$ wurde genau gemessen (s. Abb. 8) und $\mu(\lambda)$ den Internationalen Tabellen [31] entnommen.

Die Funktion $P_0(\lambda-\lambda_0)$ war experimentell zu bestimmen. Hierzu benutzten wir ein Iterationsverfahren, denn die experimentelle Ermittlung dieser Funktion setzt eine korrekte Untergrundbestimmung voraus.
Daher wird zunächst der Untergrund durch eine Gerade approximiert und auf diese Weise eine nullte Näherung für $P_0(\lambda-\lambda_0)$ ermittelt. Mit dieser nullten Näherung erhält man dann nach Gleichung (5.13) eine verbesserte Näherung für die Untergrundkorrektur. Hieraus wiederum eine verbesserte (erste) Näherung für $P_0(\lambda-\lambda_0)$ usf.
Dabei sind zwei Konstanten U_0 und C (s. Gleichung 5.12 und 5.13) zu bestimmen. Dies geschieht folgendermaßen: Die Konstante C wird so gewählt, daß der Sprung im gemessenen Streuspektrum, der an der Absorptionskante des Rhodium-Filters auftritt (s. Abb. 16), mit dem Sprung der errechneten Untergrundfunktion übereinstimmt. Danach wird die Größe U_0 so bestimmt, daß gemessene und errechnete Intensitätsfunktionen auch auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante übereinstimmen.

Die gute Übereinstimmung des so ermittelten Untergrundes mit den gemessenen Streukurven ist an den Abbildungen 15 und 16 für die beiden verwendeten Kristalle ersichtlich. Auf kleine Unterschiede im langwelligen Bereich werden wir in der Fehlerbetrachtung noch zu sprechen kommen.

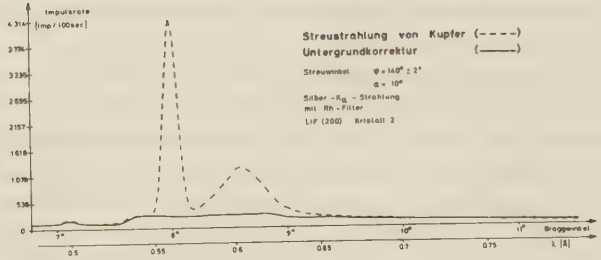

Abb. 15 Streustrahlung von Kupfer mit Untergrundkorrektur für den Kristall 2

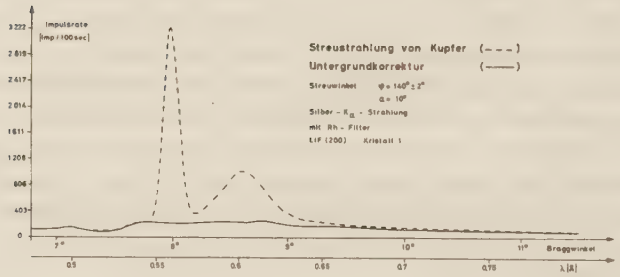

Abb. 16 Streustrahlung von Kupfer mit Untergrundkorrektur für den Kristall 1

5.3 Durchführung der Korrekturen

An der auf dieser Weise ermittelte Funktion $P_o(\lambda-\lambda_o)$ sind nun die im Abschnitt 5.1 besprochenen Korrekturen durchzuführen. Stellen wir die relativistische Korrektur zunächst zurück, so erhalten wir unter Berücksichtigung der Absorption im Präparat (s. Gl. 5.1) und des Reflexionsvermögens am Analysatorkristall (s. Abb. 13) eine korrigierte Funktion

$$P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o) = \frac{P_o(\lambda-\lambda_o)}{A(\lambda,\lambda_o)\, R_G(\lambda)} \quad . \tag{5.15}$$

Diese Funktion ist in Abb. 17 angegeben und stellt zunächst eine korrigierte Zählrate dar.

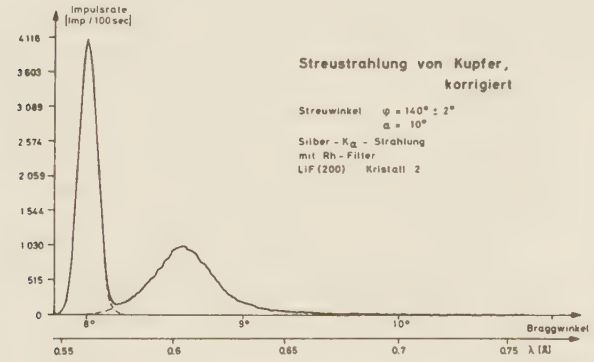

Abb. 17 Korrigiertes Streuspektrum $P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o)$ von Kupfer für den Kristall 2

Die Intensität pro Wellenlängenintervall, $dS(\lambda)/d\lambda$, erhält man dann daraus durch Multiplikation mit λ_o/λ :

$$\frac{d\tilde{S}(\lambda)}{d\lambda} \sim \frac{\lambda_o}{\lambda} P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o) \quad . \tag{5.16}$$

Um schließlich die Intensität pro Energieintervall, $dS(\varepsilon)/d\varepsilon$, zu erhalten, ist der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und

dem Energieverlust ε zu berücksichtigen (s. Gl. 2.12); es gilt:

$$\frac{d\varepsilon}{d\lambda} = \frac{hc}{\lambda^2} \quad , \tag{5.17}$$

folglich

$$\frac{dS(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{d\tilde{S}(\lambda)}{d\lambda}\,\frac{d\lambda}{d\varepsilon} \sim \frac{\lambda}{\lambda_o}\, P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o) \quad . \tag{5.18}$$

Hieran führen wir nun noch die "relativistische Korrektur" gemäß Gl. (2.23) und (5.8) durch:

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{R(\varepsilon)}\,\frac{dS(\varepsilon)}{d\varepsilon} \sim \left(\frac{\lambda}{\lambda_o}\right)^4 P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o). \tag{5.19}$$

Nunmehr können wir das Intensitätsverhältnis

$$V = \frac{S_{versch}}{S_{unversch}} \tag{5.20}$$

sowie den Schwerpunkt der Comptonlinie, $\langle\varepsilon\rangle$, aus den gemessenen Funktionen bestimmen und mit den theoretischen Aussagen (Gl. 2.24 und Gl. 2.25) vergleichen.

6. Meßergebnisse und Vergleich mit der Theorie

Es wurden insgesamt vier Streuspektren von Kupfer ausgewertet und zwar ein Spektrum bei einem Streuwinkel von 140° mit dem Kristall 1 und drei Spektren mit dem Kristall 2 bei Streuwinkeln von 135°, 140° und 145°.
Im folgenden soll das Intensitätsverhältnis V und der Schwerpunkt der Comptonlinie diskutiert und mit theoretischen Aussagen verglichen werden.

6.1 Intensitätsverhältnis

Zur experimentellen Bestimmung des Intensitätsverhältnisses (s. Gl. 5.20) wird das Integral der Funktion $P(\varepsilon)$ über den unverschobenen und den verschobenen Anteil getrennt ermittelt. Da die gemessenen Kurven in der Wellenlängenskala vorliegen, wurde die praktische Bestimmung der Integrale in dieser Skala vorgenommen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß gemäß Gl. (5.19) und (5.17)

$$P(\varepsilon)\, d\varepsilon \sim \left(\frac{\lambda}{\lambda_o}\right)^2 P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o)\, d\lambda \qquad (6.1)$$

ist. Wie aus Abb. 17 ersichtlich, ist die Überlappung von unverschobener und verschobener Strahlung so gering, daß bei der Trennung keine wesentlichen Fehler entstehen. Dabei wurde so vorgegangen (s. Abb. 17), daß die linke Flanke der Comptonlinie bis zur Primärwellenlänge $\lambda_o = 0{,}561$ Å extrapoliert wurde.
Auf diese Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten experimentellen Werte für das Intensitätsverhältnis

$$V = \frac{S_{versch}}{S_{unversch}} = \frac{\int_{versch} P(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_{unversch} P(\varepsilon)\, d\varepsilon} \qquad (6.2)$$

bestimmt.

Zur theoretischen Berechnung dieses Verhältnisses können wir zunächst auf Gleichung (2.24) zurückgreifen und erhalten für den Zähler von Gl. (6.2)

$$\int_{versch} P(\varepsilon)\, d\varepsilon = Z - \mathfrak{F} \; . \qquad (6.3)$$

Diese Größe wurde von Cromer [27] berechnet und ist in Spalte 3 der Tabelle 1 aufgeführt.
Was den Nenner betrifft, so ist er nach der in Abschnitt 2.2 eingeführten Näherung gleich dem Atomformfaktor (s. Gl. 2.15):

$$\int_{\text{unversch}} P(\varepsilon)\, d\varepsilon = |f(\underline{b})|^2 \quad , \tag{6.4}$$

den wir den Tabellen [26] entnommen haben.
Bei dieser Näherung ist jedoch der Effekt der anomalen Dispersion vernachlässigt. Entsprechende Korrekturen nach Berechnungen von Cromer [39]

$$f_{korr}(\underline{b}) = f(\underline{b}) + \Delta f' + i\Delta f'' \tag{6.5}$$

sind in Spalte 5 der Tabelle 1 berücksichtigt.
In Spalte 6 und 7 folgen die theoretischen Werte für das Intensitätsverhältnis mit und ohne Dispersionkorrektur.

Kristall	φ	$Z-\mathfrak{F}$	$\lvert f\rvert^2$	$\lvert f_{korr}\rvert^2$	V_{th}		V_{exp}	$\overline{V_{exp}}$
					$\frac{Z-\mathfrak{F}}{\lvert f_{korr}\rvert^2}$	$\frac{Z-\mathfrak{F}}{\lvert f\rvert^2}$		
1	140°	23,75	22,65	26,94	0,88	1,05	1,18	-
2	135°	23,65	23,42	27,85	0,85	1,01	0,95	0,97
	140°	23,75	22,56	26,94	0,88	1,05	1,05	1,01
	145°	23,85	21,9	26,22	0,91	1,09	1,04	1,06

Tabelle 1 Theoretische und experimentelle Intensitätsverhältnisse für Kupfer

Gleichung (6.4) setzt voraus, daß Interferenzen zwischen den Streuwellen der einzelnen Atome keine Rolle spielen. Aus diesem Grunde wurde als Präparat Kupfer-Pulver verwendet. Trotzdem sind

störende Interferenzeffekte nicht völlig auszuschließen.
Im Falle eines Mosaikkristalles ist die Intensität der unverschobenen Strahlung gemäß Gl. (2.5) durch folgende Formel gegeben:

$$S_{unversch} = |f|^2 + |f|^2 D^2 (Z_{cr}(\underline{b}) - 1) . \qquad (6.6)$$

Die Verwendung der Pulverprobe bedeutet, daß die Gitterpunktfunktion $Z_{cr}(\underline{b})$ über alle Orientierungen zu mitteln ist. Außerdem bedingt die Streuwinkeldivergenz von $\pm 2^{\circ}$ eine Variation der Größe $|\underline{b}|$ um ca. $\pm$ 0,7%. Insgesamt entspricht also unseren experimentellen Bedingungen eine Mittelung des Interferenzterms in Gl. (6.6) über eine Kugelschale im reziproken Raum von Radius $|\underline{b}|$ und der Dicke

$$\Delta b \approx 0{,}014 \, |\underline{b}| . \qquad (6.7)$$

Mit einer von G. Willmann errechneten Liste der Abstände und Koordinationzahlen im kubisch raumzentrierten Gitter [41], war es möglich diesen Mittelwert $\overline{Z_{cr}(\underline{b})}$ abzuschätzen. Es ergab sich für $|\underline{b}|$-Werte zwischen 3.25 Å^{-1} und 3,45 Å^{-1} hierfür eine Streuung um den Wert 1 mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 85%.

$$S_{unversch} = |f|^2 (1 \pm 0{,}85 \, D^2) . \qquad (6.8)$$

Für den Debye-Waller-Faktor [29] [36] [37]

$$D = \exp\left(-\frac{B \, |\underline{b}|^2}{4}\right) \qquad (6.9)$$

erhalten wir mit B = 0,55 Å^2 [31]

$$D^2 = 0{,}045 . \qquad (6.10)$$

Hiernach sollte der Interferenzterm in Gl. (6.6) eine Korrektur-Größe von ca. 4% darstellen.
Um dies auch experimentell nachzuprüfen, wurden Messungen bei drei benachbarten Streuwinkeln durchgeführt. Hierbei beschränkten wir uns auf den Kristall 2, den wir als geeigneter befunden hatten (s. Abschnitt 5.1.2c). Die Abweichungen der drei Werte von der Ausgleichgeraden (Spalte 9) entsprechen einer mittleren quadratischen Schwankung von ca. 3%. Daher scheint es naheliegend, die Abweichung der experimentellen Werte vom theoretisch zu erwartenden Gang als Interferenzeffekt zu deuten.

Vergleicht man die geglätteten experimentellen Werte ($\overline{V_{exp}}$) mit der theoretischen Größe $(Z-\mathfrak{F})/f^2$, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. Die theoretischen Werte liegen für alle drei Streuwinkel um 4% über den experimentellen. Führt man die Dispersionkorrektur am Atomformfaktor durch, so vergrößert sich dieser erheblich (vgl. Spalte 4 und 5) und die korrigierten theoretischen Werte liegen um systematisch ca. 15% unterhalb der experimentellen.

Die wesentlich größeren Abweichungen, die mit dem Kristall 1 gefunden wurden, dürften auf systematische Fehler zurückzuführen sein, auf die wir ebenfalls in der Fehlerbetrachtung eingehen werden.

6.2 Schwerpunkt der Comptonlinie

Um die Beziehung (2.18) für den Schwerpunkt der Comptonlinie, $\langle\varepsilon\rangle_o$, mit unseren experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, benutzen wir zunächst Gl. (2.25) und drücken weiterhin die darin auftretende Funktion $P(\varepsilon)$ gemäß Gl. (5.19) durch die gemessene Funktion $P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o)$ aus:

$$\langle\varepsilon\rangle_o = \frac{1}{1 - \frac{2\lambda_c \sin^2\frac{\varphi}{2}}{\lambda_o}} \; \frac{\int_0^\infty \varepsilon\, P(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_{+0}^\infty P(\varepsilon)\, d\varepsilon}$$

$$= \frac{hc / \lambda_o^2}{1 - \frac{2\lambda_c \sin^2\frac{\varphi}{2}}{\lambda_o}} \; \frac{\int_{\text{versch}} (\lambda-\lambda_o)\, \frac{\lambda}{\lambda_o}\, P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o)\, d\lambda}{\int_{\text{versch}} (\frac{\lambda}{\lambda_o})^2\, P_o^{korr}(\lambda-\lambda_o)\, d\lambda} \; . \qquad (6.11)$$

Bildet man das Verhältnis zu $q_o^2 / 2m$, welches theoretisch (s. Gl. 2.18) gleich $Z / (Z-\mathfrak{F})$ sein sollte, so ergibt sich bei Berücksichtigung der Beziehung

$$q_o = \frac{2h}{\lambda_o} \sin\frac{\varphi}{2} \qquad (6.12)$$

$$\frac{\langle\varepsilon\rangle_o}{\frac{q_o^2}{2m}} = \frac{1}{1 - \frac{2\lambda_c \sin^2\frac{\varphi}{2}}{\lambda_o}} \quad \frac{1}{2\lambda_c \sin^2\frac{\varphi}{2}} \quad \frac{\int(\lambda-\lambda_o)\,\frac{\lambda}{\lambda_o}\,P_o^{\text{korr}}\,(\lambda-\lambda_o)\,d\lambda}{(\frac{\lambda}{\lambda_o})^2\,P_o^{\text{korr}}\,(\lambda-\lambda_o)\,d\lambda}. \qquad (6.13)$$

In Tabelle 2 sind die nach dieser Gleichung bestimmten experimentellen Werte den theoretischen gegenübergestellt.

Kristall	Streuwinkel φ	$\langle\varepsilon\rangle_o / (q_o^2/2m)$	
		theoretisch ($= \frac{Z}{Z-\bar{F}}$)	experimentell
1	140°	1,22	1,32
2	135°	1,226	1,07
	140°	1,22	1,12
	145°	1,216	1,11

Tabelle 2 Theoretische und experimentelle Werte von $\langle\varepsilon\rangle_o / (q_o^2/2m)$ als Maß für den Schwerpunkt der Comptonlinie von Kupfer

Es sei daran erinnert, daß der Quotient (6.13) für ein freies ruhendes Elektron gleich 1 ist. Dasselbe gilt für eine symmetrische Comptonlinie, wie sie die Du Mond'sche Theorie liefert. Die Abweichungen von 1, wie sie in der Tabelle 2 sowohl für die theoretischen als auch für die experimentellen Werte ablesbar sind, können als Maß für die Abweichung des tatsächlichen Profils der Comptonlinie von dem symmetrischen Profil der Du Mond'schen Näherung angesehen werden.

Daß die experimentellen Werte untereinander erheblich streuen und auch gegenüber der Theorie um ca. ± 10 % abweichen, muß wohl

in erster Linie auf die Schwierigkeiten der experimentellen Schwerpunktbestimmung zurückgeführt werden. Denn, wie aus Abb. 17 ersichtlich ist, besitzt die Comptonlinie auf der langwelligen Seite einen ziemlich langen Schwanz, der den Schwerpunkt entscheidend beeinflußt, jedoch auf Grund möglicher Fehler bei der Untergrundbestimmung mit einer verhältnismäßig großen Unsicherheit behaftet ist. Dies geht deutlich aus Abb. 15 und 16 hervor, wo das Streuspektrum für die Kristalle 1 und 2 zusammen mit dem jeweiligen rechnerisch bestimmten Untergrund dargestellt ist. Wie man sieht, bewirkt bereits eine geringfügige Senkung des Untergrundes eine erhebliche Verlängerung des Schwanzes der Comptonlinie. Der Unterschied zwischen den experimentell bestimmten Werten für den Schwerpunkt für Kristall 1 und Kristall 2 sind dadurch leicht zu erklären.
Auf die Unsicherheitsfaktoren, die bei der Bestimmung des Untergrundes eine Rolle spielen, werden wir im Abschnitt "Fehlerbetrachtung" noch näher eingehen.

Eine Abschätzung der Fehler, die die experimentelle Ermittlung der Größen V und $\langle\varepsilon\rangle_o / (q_o^2/2m)$ verfälschen können, wird im Anhang durchgeführt (s. Abschnitt 8).
Aus dieser Fehlerbetrachtung ergibt sich für das Intensitätsverhältnis ein relativer Fehler von ca. 8% und für den Schwerpunkt der Comptonlinie ein Fehler von ca. 10% (s. Tabelle 3).

7. Zusammenfassung

Es wurde eine Spektralanalyse der Röntgenstreustrahlung von polykristallinem Kupfer mit Ag-K_α-Strahlung durchgeführt.
Hierzu wurde eine spezielle Meßanordnung benutzt, bestehend aus einer Röntgenfluoreszenzröhre, einer Streukammer mit Präparathalterung, einem Spektrometer mit einem LiF(200)-Analysatorkristall und einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler mit angeschlossener Zählapparatur.

Um die gemessenen Streuspektren auswerten und mit theoretischen Aussagen vergleichen zu können, mußte eine Reihe von Korrekturen verschiedener Art durchgeführt werden. Besondere Sorgfalt wurde dabei auf die Abtrennung des Untergrundes verwandt, indem der Tatsache Rechnung getragen wurde, daß jede Komponente des Bremsspektrums ein Streuspektrum erzeugt, das dem gemessenen Profil der Ag-K_α-Linie ähnlich ist. Der vom Bremsspektrum erzeugte Untergrund ist damit im wesentlichen durch Faltung der Primärintensitätsverteilung mit dem experimentell ermittelten Profil $P_o(\lambda-\lambda_o)$ gegeben. Zu den Korrekturen gehörte auch eine Umrechnung der Meßergebnisse auf eine von D. Weick eingeführte Funktion $P(\varepsilon)$ [40], welche für den Vergleich zwischen Theorie und Experiment besonders geeignet ist.
Hierbei wurden zwei Größen ermittelt, die allein aus dem relativen Verlauf des Intensitätsprofils abzulesen sind:

1) Das Intensitätsverhältnis V von wellenlängenverschobener zu unverschobener Streustrahlung.

2) Der Schwerpunkt des Profils der verschobenen Streustrahlung (Comptonlinie).

Die Abweichungen zwischen unseren experimentellen Ergebnissen und den theoretischen Aussagen lagen in der Größenordnung der experimentellen Fehler (ca. 10 %).
Was das Intensitätsverhältnis betrifft, muß diese Übereinstimmung angesichts der großen Diskrepanzen früherer Messungen [19] [20] als gut bezeichnet werden.
Hinsichtlich des Schwerpunktes der Comptonlinie konnte der theoretisch vorhergesagte Effekt (Asymmetrie) [22] [23] qualitativ bestätigt werden.

8. Anhang

Fehlerbetrachtung

Bei der folgenden Fehlerbetrachtung wollen wir uns einen Überblick über die Ursachen verschaffen, die zu einer Verfälschung der experimentell gewonnenen Ergebnisse führen können. Dabei sind drei Gruppen von Fehlerquellen zu unterscheiden:

I) Die eigentlich experimentellen Fehler, die durch zufällige oder systematische Meßungenauigkeit bedingt sind.

II) Die "Auswertungsfehler", die im Zusammenhang mit der Tatsache entstehen, daß die Bedingungen des Experiments meist viel komplizierter sind als die Bedingung der Theorie, mit der man die experimentellen Ergebnisse vergleichen will. Als Brücke zwischen Experiment und Theorie dient eine Reihe von Korrekturen, welche ihreseits mit Unsicherheiten behaftet sind und daher das Endergebnis verfälschen können.

III) Fehler bei der Abtrennung des Untergrundes, welche sinngemäß auch Auswertungsfehler sind, wegen ihrer besonderen Bedeutung jedoch getrennt behandelt werden sollen.

I) Experimentell bedingte Fehler

Ia) Konstanz der Röntgen-Strahlquelle

Die Konstanz der Röntgenstrahlquelle läßt sich nicht allein, sondern mit der gesamten Einrichtung zusammen einschließlich des Detektors und des Strahlungsmeßgerätes durch einen Langzeitversuch ermitteln. Ihre Schwankung muß dann von derjenigen, die durch die Quantenstatistik hervorgerufen wird, getrennt werden.
Aus einer großen Reihe von Kontrollmessungen ergab sich ein apparativer Fehler von ca. 0,15%. Da außerdem jedes Spektrum mehrmals gemmessen wurde (5 bis 10 mal), werden die durch Langzeitschwankungen bedingten Fehler noch weiter reduziert ($\sigma_{App} < 1\%$).

Ib) Zählstatistik

Die relativen statistischen Fehler sind bekanntlich

$$\sigma_{stat} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad ,$$

wobei N die Zahl der gestreuten Quanten pro Meßpunkt ist. Sie fallen am Schwanz der Comptonlinie am stärksten ins Gewicht, da die Zählrate hier relativ klein ist (ca. 100 Imp./100 sec). Dies ergibt bei fünfmaliger Messung des Spektrums für N einen Wert von ca. 500 und somit einen relativen Fehler von etwa 5%.
Für die Ermittlung des Intensitätsverhältnisses sowie des Schwerpunktes ist dieser Fehler jedoch von untergeordneter Bedeutung, da über das Spektrum integriert wird (die Schrittweite von Meßpunkt zu Meßpunkt betrug $(1/90)^{\circ}$). Der Einfluß des statistischen Fehlers auf diese Größen dürfte einen Wert von schätzungsweise 0,5% nicht überschreiten ($\sigma_{stat} < 0{,}5\%$).

Ic) Diskriminator und Quantenausbeute

Die Quantenausbeute des verwendeten Szintillationszählers (Philips PW 1964/30) wird von der Herstellfirma im gemessenen Spektralbereich (ca. 0,5 Å bis 0,75 Å) als konstant angegeben [42], so daß von dieser Seite aus nur sehr geringe Fehler zu erwarten sind. Die Abb. 6 und 8 zeigen, daß die Diskriminatoreinstellung breit genug gewählt wurde, um in dem genannten Bereich die Impulsrate nicht zu schwächen. Das Diskriminatorfenster darf aber auch nicht zu breit sein, um die kurzwelligen Strahlungen noch genügend zu schwächen. Der Einfluß der Diskriminatoreinstellung ist auf Abb. 8 ersichtlich.

Id) Geometriebedingte Fehler

Systematische Fehler können noch durch eine Veränderung des Verhältnisses ($\vartheta : 2\vartheta$) im Gang des Goniometers während der Aufnahme sowie durch eine nicht genügend feine Justierung des Einkristalls verursacht werden. Der Einfluß dieser beiden Fehlerquellen wird aber durch die Wahl der breiteren Sollerblende 3 (Divergenz $0{,}6^{\circ}$) zwischen Kristall und Szintillationszähler weitgehend ausgeschaltet.
Weiterhin ist der Streuwinkel φ mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Diese rührt einerseits von der Divergenz des Primärstahles ($\pm 2^{\circ}$) her, andererseits ist bei unserer Anordnung auch die Messung des Winkels φ nur mit einer Genauigkeit von $\pm 1^{\circ}$ möglich. Dies bewirkt einen relativen Fehler von ca. 2% bei der Größe V und von ca. 1% bei der Größe $\langle\varepsilon\rangle/(q_0^2/2m)$.

II) Fehlerquellen bei der Auswertung

IIa) Absorption im Präparat

Nach Abtrennung des Untergrundes wird an der Intensitätsverteilungsfunktion $P_o(\lambda-\lambda_o)$ die Absorptionskorrektur nach Formel (5.1) durchgeführt. Bei den Aufnahmen wurde der Einfallswinkel α möglichst klein gewählt ($\alpha = (10 \pm 2)^o$), wodurch erstens die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionsfaktors und zweitens der Einfluß der Meßungenauigkeit von α und β ($\beta = \varphi - \alpha$) klein gehalten werden. Denn nach Gl. (5.1) ist ($\mu_o = \mu(\lambda_o)$)

$$A(\lambda,\lambda_o) = \frac{1}{\mu_o}\left(1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu_o}\,\frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\right)^{-1} .$$

Für den Faktor $\sin\alpha/\sin\beta$ gilt in unserem Falle ($\varphi = 140^o$)

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = 0{,}23 \pm 0{,}04 .$$

Als hinreichend gute Wiedergabe der Tabellenwerte [31] für $\mu(\lambda)$ erwies sich folgende Darstellung:

$$\frac{\mu(\lambda)}{\mu_o} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_o}\right)^{2{,}85} \qquad \text{(Abweichung } < 1\%\text{)} .$$

Damit wird die Unsicherheit im Absorptionsfaktor im wesentlichen durch $\Delta\alpha$ bestimmt. Eine Abschätzung der Auswirkung auf die Resultate ergab für V einen Fehler von ca. 1% und für $\langle\varepsilon\rangle$ einen Fehler von ca. 0,2%.

IIb) Mehrfachstreuung

Da der Wirkungsquerschnitt η für Photoabsorption der Ag-K_α-Strahlung in Cu etwa 150 mal so groß ist wie der Streuquerschnitt ist die Wahrscheinlichkeit für eine Zweifachstreuung nun einen Faktor derselben Größenordnung kleiner als die einer Einfachstreuung. Daher kann man sagen, daß die Vernachlässigung der Mehrfachstreuung bei der Auswertung einen Fehler von größenordnungsmäßig 1% darstellen sollte.

IIc) Reflexionsvermögen des Einkristalls

Das für die Spektraanalyse bestimmte Reflexionsvermögen (s. Ab-

schnitt 5.1.2a) ist auch mit einem Fehler behaftet. Es wurde für die Ag-K_α- und Mo-K_α-Fluoreszenzlinie gemessen. Nehmen wir jeweils einen Meßfehler von 5% an, dann ergeben sich für V und $\langle\varepsilon\rangle$ relative Fehler von 3% bzw. 0,5%.

IId) Relativistische Korrekturen

Da die "relativistischen Korrekturen" nur in erster Ordnung in der Größe $\varepsilon/\varepsilon_o$ durchgeführt werden (s. Gl. 2.23, 24, 25), muß man hier mit Fehlern der Größenordnung $(\varepsilon/\varepsilon_o)^2$ rechnen. Es gilt:

$$(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_o})^2 = (\frac{\lambda-\lambda_o}{\lambda})^2 .$$

Für das Intensitätsmaximum der Comptonlinie ergibt dies den Wert 0,005. Der Einfluß auf die Größen V und $\langle\varepsilon\rangle$ dürfte größenordnungsmäßig 1% betragen.

IIe) Interferenzeffekte

Wir haben die Interferenzeffekte in Abschnitt 6.1 ausführlich behandelt. Diese Effekte machen sich nur bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses V bemerkbar und können einen Fehler von ca. 4% verursachen.

III) Untergrundbestimmung

Die Genauigkeit der Untergrundkorrektur ist sehr wichtig, da sie bei der Ermittlung des Intensitätsverhältnisses, besonders empfindlich aber bei der Bestimmung des Schwerpunktes der Comptonlinie eingeht.
Gemäß Gl. (5.12) setzt sich der Untergrund aus zwei Anteilen zusammen:

1) Dem Anteil $U_B(\lambda)$, der durch Faltung des Bremsspektrums mit dem Profil $P_o(\lambda-\lambda_o)$ berechnet wird (s. Gl. 5.13). Hierbei bleibt zunächst ein Normierungsfaktor C offen.

2) Dem Anteil U_o, der alle übrigen Beiträge enthält, wie "Nullstrahlung", Streustrahlung vom Analysatorkristall sowie die von den höheren Reflexen (400 und 600) reflektierte Strahlung mit entsprechend kürzerer Wellenlänge. Dieser Anteil wurde bei der

rechnerischen Anpassung des Untergrundes als konstant angenommen.

Der Normierungsfaktor C und damit das Verhältnis dieser beiden Anteile zum gesamten Untergrund wurde durch Anpassung an die Absorptionskante des Rh-Filters festgelegt.
Es gibt nun im wesentlichen drei Fehlerquellen, die wir der Reihe nach untersuchen wollen.

IIIa) Näherungen bei der Bestimmung von $U_B(\lambda)$

Die wichtigste Vereinfachung in der Formel für $U_B(\lambda)$ (s. Gl. 5.13) ist die Annahme eines für alle Wellenlängen gleichartigen Intensitätsprofils der Streustrahlung ($P_o(\lambda-\lambda')$). Diese Annahme ist für Primärwellenlängen λ', die sich wesentlich von λ_o (0,561 Å) unterscheiden, sicherlich nicht gerechtfertigt, sowohl was das Intensitätsverhältnis der in $P_o(\lambda-\lambda')$ enthaltenen verschobenen und unverschobenen Komponente betrifft als auch bezüglich der Integralintensität. Da es jedoch bei der Untergrundkorrektur nur auf den Wellenlängenbereich ankommt, über den sich das Streuspektrum der Ag-K_α-Linie erstreckt, braucht es nicht zu stören, wenn unser berechneter Untergrund in anderen Spektralbereichen nur eine sehr schlechte Näherung darstellt. Eine quantitative Abschätzung der hieraus entstandenen Fehler ist schwierig. Es scheint aber, daß andere Fehlerquellen innerhalb der Untergrundbestimmung stärker ins Gewicht fallen.

IIIb) Konstanz von U_o

Die vereinfachte Annahme bezüglich der Konstanz der in U_o zusammengefaßten Beiträge zum Untergrund ist für die Nullstrahlung sowie für die Steustrahlung vom Analysatorkristall sicherlich weitgehend gerechtfertigt. Dies trifft nicht ohne weiteres für die Beiträge der höheren Reflexordnungen zu. Eine Abschätzung ergab jedoch, daß der Anteil des (600)-Reflexes völlig zu vernachlässigen ist, während der (400)-Reflex einen Beitrag von durchschnittlich ca. 20% zu U_o liefert. Die Form des Bremsspektrums läßt dabei einen leichten Abfall mit zunehmender Wellenlänge erwarten. Die hierdurch bedingten Abweichungen von der Konstanz der Größe U_o dürften im Spektralbereich zwischen 0,5 und 0,7 Å jedoch nicht mehr als 10% betragen.

IIIc) Fehler bei der Bestimmung des Proportionalitätsfaktors C

Da für die Schwerpunktbestimmung das Verhalten des Comptonprofils im langwelligen Bereich von besonderer Bedeutung ist, haben wir es vermieden, den Untergrund dort an der experimentellen Kurve anzugleichen. Bei unserem Verfahren sind, wie im Abschnitt 5.2 beschrieben, zwei parametr anzupassen, nämlich der Proportionalitätsfaktor C und die Konstante U_o. Diese Anpassung wird in der Nähe der Absorptionskante des Rh-Filters vorgenommen, welche bei 0,545 Å, also dicht vor der Ag-K_α-Linie liegt. Die Konstante C wird dabei durch Angleichen der Funktion $U_B(\lambda)$ an den Intensitätssprung bestimmt. Damit liegt dann auch U_o fest, als Differenz zwischen der gemessenen Intensitätskurve und $U_B(\lambda)$. Auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante verhält sich U_o zu $U_B(\lambda)$ etwa wie 2 : 1.

Fehler bei der Bestimmung von C wirken sich damit zugleich auf die Größe U_o aus, welche im langwelligen Bereich den überwiegenden Beitrag zum Untergrund darstellt, und zwar zieht eine Änderung von C um p% eine Änderung von U_o um -p/2 % nach sich.

Als Fehlerquellen bei der Bestimmung von C kommen zunächst statistische Fehler in Betracht, die (vgl. Anhang Ib) ca. 5 bis 10 % ausmachen könnten. Ein systematischer Fehler kann durch die Nähe der unverschobenen K_α-Linie des Streuspektrums entstehen. Unser Verfahren setzt voraus, daß diese Linie völlig außerhalb des Anpassungsbereiches liegt. Diese Bedingung ist für den Kristall 2 erfüllt. Hingegen beim Kristall 1, der ein schlechteres Auflösungsvermögen besitzt, ist nicht auszuschließen, daß der Fuß der unverschobenen Linie die Anpassung der Konstante C verfälscht, und zwar würde man dadurch für C einen zu großen und folglich für U_o einen zu kleinen Wert erhalten. Letzteres sollte sich vor allem im langwelligen Bereich des Spektrums auswirken. In der Tat scheint beim Kristall 1 der Untergrund etwas zu tief zu liegen, wodurch ein übermäßig langer Schwanz der Comptonlinie vorgetäuscht wird.

Es läßt abschätzen, daß der Unterschied der Kristalle 1 und 2 im Bezug auf die Größen V und $\langle\varepsilon\rangle$ (s. Tabellen 1 und 2) hierauf zurückgeführt werden kann.
Aus diesem Grunde muß der Kristall 1 mit seinem relativ schlechten Auflösungsvermögen für die Auswertungsmethode dieser Arbeit

als weniger geeignet als der Kristall 2 angesehen werden. Der Fehler, mit dem die Untergrundkorrektur für den Kristall 2 behaftet ist, dürfte wesentlich geringer sein als die Differenz zwischen beiden Kristallen. Obwohl eine quantitative Abschätzung kaum möglich ist, scheinen uns Werte von 5 % für das Intensitätsverhältnis und 10 % für den Schwerpunkt als vernünftig.

Abschließend wollen wir die Fehlerangaben aus den vorangegangenen Abschnitten in einer Tabelle zusammenstellen.

Tabelle 3: Fehlerangabe

Abschnitt		$(\Delta V/V)$ [%]	$(\Delta\langle\varepsilon\rangle / \langle\varepsilon\rangle)$ [%]
Ia	Apparative Fehler	0,1	0,1
Ib	Zählstatistik	0,5	0,5
Ic	Diskriminator-Quantenausb.	-	-
Id	Geometriebedingte Fehler	2	1
IIa	Absorption im Präparat	1	0,2
IIb	Mehrfachstreuung	(1)	(1)
IIc	Reflexionsver. v. Kristall	3	0,5
IId	Relativ. Korrekturen	1	1
IIe	Interferenzeffekte	4	-
III	Untergrundkorrektur	(5)	(10)
Gesamtfehler $= \sqrt{\sum_i (x_i)^2}$		~8	~10

Insgesamt ergibt sich für das Intensitätsverhältnis ein Fehler von ca. 8 % und für den Schwerpunkt der Comptonlinie ein relativer Fehler von ca. 10 % .

Literaturverzeichnis

1 J.W.M. Du Mond
Reviews of Modern Physics 5,1 (1933)

2 M. Cooper, J.A. Leake and R.J. Weiss
Phil. Mag. 12, 797 (1965)

3 R.J. Weiss
X-Ray Determination of Electron Distributions
(Amsterdam: North Holland) (1966)

4 M. Cooper and J.A. Leake
Phil. Mag. 13, 603 (1966)

5 N.G. Alexandropoulos
Phys. Rev. 150, 610 (1966)

6 M. Cooper and J.A. Leake
Phil. Mag. 15, 1201 (1967)

7 M. Cooper, M. Roux, M. Cornille and B. Tsalpine
Phil. Mag. 18, 309 (1968)

8 R.J. Weiss and W.C. Phillips
Phys. Rev. 176, 900 (1968)

9 R.J. Weiss
Acta. Cryst. A25, 248 (1969)

10 R.J. Weiss and W.C. Phillips
Phil. Mag. 20, 1239 (1969)

11 R.J. Weiss
J. of chem. Phys. 52, 2237 (1970)

12 R.J. Weiss
Phil. Mag. 21, 1169 (1970)

13 M. Cooper and B. Williams
Phil. Mag. 22, 543 (1970)

14 M. Cooper, B. Williams, R.E. Borland and J.R.A. Cooper
Phil. Mag. 22, 441 (1970)

15 M. Cornille, M. Roux
Acta Cryst. 26, 105 (1970)

16 P. Eisenberg and P. Platzman
Phys. Rev. A2, 415 (1970)

17 P. Eisenberg
Phys. Rev. A2, 1678 (1970)

18 R. Hosemann
Z. Phys. 154, 389 (1959)

18a R. Hosemann and S.N. Bagchi
Direct analysis of diffraction by matter,
North Holland, Publ. Comp., Amsterdam, 1962

19 Y.H. Woo
Phys. Rev. 27, 119 (1926)
Phys. Rev. 28, 426 (1927)

20 A.H. Compton and Y.H. Woo
Proc. Nat. Acad. 10, 271 (1924)

21 K. Wegener
Dissertation, FU Berlin (1967)

22 D. Weick
Dissertation, TU Berlin (1967)

23 D. Weick
Ann. der Phys. 25, 143 (1970)

24 M. Cooper and B.G. Williams
Phil. Mag. 17, 1079 (1968)

25 R.J. Weiss
Phys. Rev. Let. 24, 883 (1970)

26 H.P. Hanson, F. Hermann, I.O Lea, S. Skillman
HFS Atomic Structure Factors
(university of Texas), unveröffentlicht

27 D.T. Cromer and I.B. Mann
J. of Chem. Phys. 47, 1892 (1967)
J. of Chem. Phys. 50, 4857 (1969)

28 G. Wentzel
Z. Phys. 43, 1, 779 (1927)

29 I. Waller
Z. Phys. 51, 213 (1928)

30 I. Waller and D.R. Hartree
Proc. Roy. Soc. London A124, 119 (1929)

31 "International Tables for X-Ray Crystallography"
Birmingham, England, The Kynoch Press, (1962)

32 A.H. Compton
Phys. Rev. 21, 207 (1923)

33 G. Breit
Phys. Rev. 27, 242 (1926)

34 J. Urban
Dissertation, FU Berlin

35 A. Guinier
Theorie et Technique de la Radiocristallographie
2^e Edition, Dunod, (1956)

36 P. Debye
Ann. der Physik 43, 49 (1914)

37 I. Waller
Z. Phys. 17, 398 (1923)

38 P.A.M. Dirac
Proc. Roy. soc. London A111, 405 (1926)

39 D.T. Cromer
Acta Cryst. 18, 17 (1965)

40 D. Weick
Private Mitteilung

41 G. Willman
Private Mitteilung

42 Philips Scientific Equipment
Betriebsanleitung zur Szintillationsdetektorsonde PW1964/30

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. Hosemann angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Hosemann für mannigfaltige Unterstützung.

Weiterhin danke ich Herrn Professor Dr. H. Bradaczek für die Betreuung der Arbeit im Rahmen des Fachbereiches Chemie der Freien Universität Berlin.

Herrn Dr. D. Weick bin ich für viele Diskussionen und wertvolle Anregungen verbunden.

Ich danke weiterhin Herrn Dr. J. Urban für die Überlassung verschiedener Rechenprogramme und für einige Messungen am LiF-Kristall sowie Herrn Dr. Denzer für die Unterstützung bei der Entwicklung der elektronischen Goniometersteuerung.

Ferner bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit zu Dank verpflichtet.

Frl. von Dölln danke ich für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen sowie für die Betreuung der Rechenprogramme.

Lebenslauf

Name:	ESSLINGER
Vorname:	Daniel
Geburtsdatum:	10. März 1939
Geburtsort:	Troyes, Frankreich
Nationalität:	Franzose
Familienstand:	verheiratet

1945 - 1958: Schulbildung in Gérardmer (Vogesen) und in Troyes.

Juli 1958: Abitur (Baccalauréat Moderne-Mathématiques)

1958 - 1962: Ausbildung an der Technischen Hochschule "Institut National des Sciences Appliquées de Lyon".

Juli 1962: Diplôme d'Ingénieur INSA Lyon.
Fachrichtung: Génie Physique.

1962 - 1963: 2 Semester Weiterbildung an der Technischen Universität Berlin, Fachrichtung Metallkunde.

1963 - 1965: 16 Monate Militärdienst.

1965 - 1968: Berufliche Tätigkeit in Berlin bei Siemens-Dynamowerk in der Materialprüfstelle auf dem Gebiet der Röntgenfeinstrukturuntersuchung.

Seit 1969: Doktorarbeit im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Prof. Hosemann.

B. Ladewig · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 · Pestalozzistr. 105 · Tel. 318885